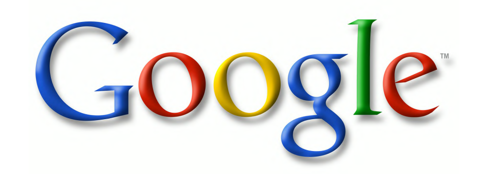
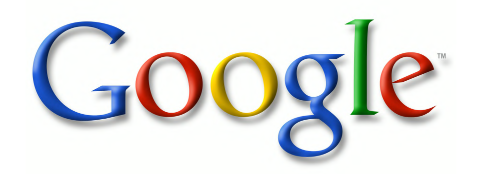






GRUNDZÜGE DER ANGEWANDTEN ELEKTROCHEMIE

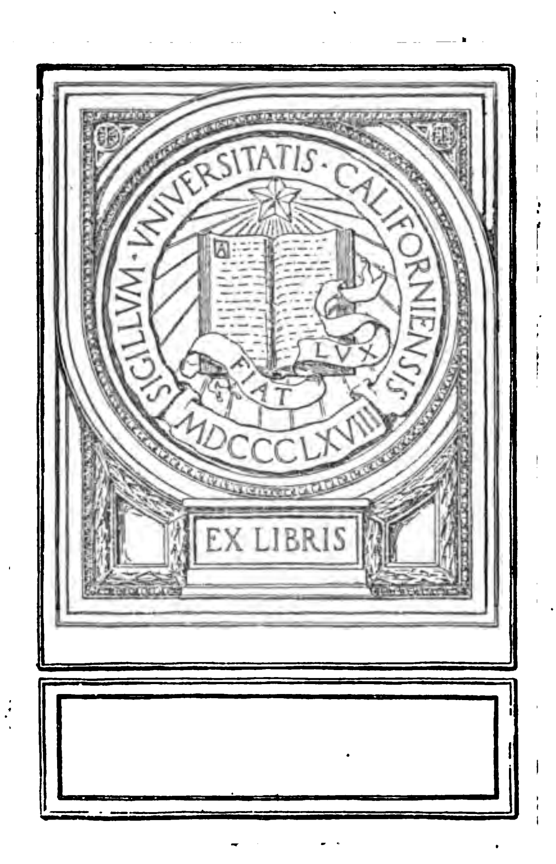
VON

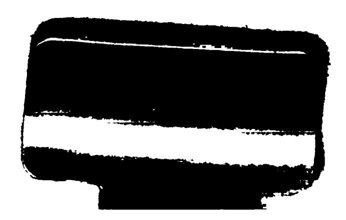
GEORG GRUBE

BAND I

ELEKTROCHEMIE DER LÖSUNGEN

DRESDEN UND LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF


SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
LVX
FIAT
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS



GRUNDZÜGE DER ANGEWANDTEN ELEKTROCHEMIE

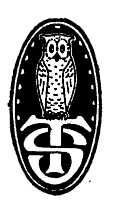
VON

DR. GEORG GRUBE

O. PROFESSOR UND VORSTAND
DES LABORATORIUMS FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE UND ELEKTROCHEMIE
AN DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU STUTTGART

BAND I:

ELEKTROCHEMIE DER LÖSUNGEN



DRESDEN UND LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
1922



Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. phil. Dr. Ing. e. h.

F. FOERSTER

widmet der Verfasser diese Schrift

in dankbarer Erinnerung an seine Dresdener Lehrjahre

VORWORT

Die „Grundzüge der angewandten Elektrochemie", deren erster die Elektrochemie der Lösungen umfassender Band hiermit der Oeffentlichkeit unterbreitet wird, haben den Zweck, den Leser in das Gesamtgebiet der praktischen Elektrochemie im Rahmen eines kürzeren Lehrbuches einzuführen, wobei die technischen Anwendungen in den Vordergrund gestellt wurden. Ein zweiter Band, der die Elektrochemie der Schmelzflüsse und der Gase, sowie die elektrischen Oefen behandeln soll, ist in Vorbereitung.

Eine fruchtbringende Diskussion der Prozesse der technischen Elektrochemie ist nur möglich in enger Anlehnung an die theoretischen Anschauungen der physikalischen Chemie und wissenschaftlichen Elektrochemie. Diese wurden deshalb, soweit sie für das Verständnis der praktischen Elektrochemie von Wichtigkeit sind, in ihren Grundzügen entwickelt. Um einen mäßigen, für eine Einführung als zweckmäßig erachteten Umfang des Buches nicht zu überschreiten, wurden im theoretischen Teil diejenigen Grundlagen als bekannt vorausgesetzt, die, wie die Maßeinheiten, die Meßmethoden und das Verhalten des elektrischen Stromes im allgemeinen, dem Leser aus der Physik vertraut sind. Bei den speziell elektrochemischen Meßmethoden, wie sie z. B. zur Bestimmung der Ueberführungszahlen und der Leitfähigkeit der Elektrolyte dienen, wurde das Prinzip der Messungen mitgeteilt, bezüglich der Einzelheiten jedoch auf die Literatur verwiesen. Dies konnte um so eher geschehen, als für derartige Messungen

ausgezeichnete Anleitungen zur Verfügung stehen, von denen nur das bekannte Handbuch von *Ostwald-Luther* und *E. Müller*'s „Elektrochemisches Praktikum" genannt seien. Bei der Darstellung der Anwendungen der Elektrochemie wurde eine Auswahl in der Weise getroffen, daß diejenigen Prozesse vorzugsweise behandelt wurden, von denen mir bekannt ist, daß sie entweder technisch verwertet werden oder für die praktische Laboratoriumsarbeit von Bedeutung geworden sind. Daneben wurden solche Probleme eingehend erörtert, die, wie die Brennstoffelemente sowie die Elektroosmose und Elektrophorese, zwar zur Zeit eine große technische Bedeutung noch nicht besitzen, eine solche aber in Zukunft erhoffen lassen.

Ich wäre nicht in der Lage gewesen, diese Schrift zu verfassen, wenn mir nicht neben der Zeitschriftenliteratur eine Reihe von Lehr- und Handbüchern sowie von Monographien aus dem Gebiete der Elektrochemie zur Verfügung gestanden hätten, aus denen ich bei der Bearbeitung der einzelnen Kapitel vieles Tatsachenmaterial und auch manche theoretische Anregung entnehmen konnte. Dies gilt in besonderem Maße von *F. Foerster*'s unübertrefflichem Werk über die „Elektrochemie wässeriger Lösungen", das für jeden Elektrochemiker ein stets zuverlässiger und unentbehrlicher Berater ist, und dessen Studium allen Lesern empfohlen sei, die sich speziell mit der Elektrochemie der Lösungen beschäftigen wollen.

Auf Seite XII des Buches findet sich eine Zusammenstellung der bei der Bearbeitung benutzten Spezialwerke. Nach diesen Werken wurde auch ein Teil der Abbildungen gezeichnet; die übrigen Figuren sind entweder der Zeitschriftenliteratur entnommen oder neu entworfen. Das Literaturverzeichnis am Schluß des Buches, in dem die neuere Literatur hauptsächlich berücksichtigt wurde, soll den Lesern als Führer dienen, die

die Lektüre dieser Schrift durch das Studium der Originalarbeiten zu ergänzen wünschen.

Die Anregung zur Abfassung des vorliegenden Buches verdanke ich Herrn *Theodor Steinkopff*, welcher mich seinerzeit aufforderte, für die in seinem Verlage erscheinende Sammlung „Wissenschaftliche Forschungsberichte" das Kapitel „Elektrochemie" zu übernehmen. Während der Bearbeitung ist das Buch, im Einverständnis mit dem Herrn Verleger, aus dem Rahmen der „Forschungsberichte" herausgewachsen, es wurde jedoch für den Druck das Format und die äußere Ausstattung der genannten Sammlung beibehalten.

Beim Lesen der Korrekturen wurde ich von meinen Assistenten, den Herren Dipl.-Ing. *Huberich* und Dipl.-Ing. *Schlecht,* in dankenswerter Weise unterstützt. Von Herrn *Schlecht* wurden auch sämtliche Abbildungen mit Ausnahme der Fig. 12 und 16—19 gezeichnet, wofür ich ihm zu besonderem Danke verpfichtet bin.

Stuttgart, im Februar 1922.

G. Grube.

INHALTS-VERZEICHNIS

Kapitel IV. Elektrische Erscheinungen an Phasengrenzen mit großer Oberfläche.

Kapitel V. Die Elektrodenpotentiale bei der Durchführung elektrolytischer Prozesse.

Kapitel VI. Elektrometallurgische Prozesse in wässeriger Lösung.

Kapitel VII. Die Elektrolyse der Alkalichloridlösungen.

Kapitel VIII. Anwendungen der elektrolytischen Oxydation.

Kapitel IX. Einige Anwendungen der elektrolytischen Reduktion.

Kapitel X. Die technische Elektrolyse des Wassers.

Uebersicht
über die bei der Abfassung der vorliegenden Schrift benutzten Lehr- und Handbücher.

Allmand, The principles of applied electrochemistry, II. Aufl. (London 1920).

Arndt, Elektrochemie und ihre Anwendungen, II. Aufl. (Leipzig 1919).

Arrhenius, Lehrbuch der Elektrochemie, III. Aufl. (Leipzig 1915).

Askenasy, Einführung in die technische Elektrochemie, Bd. II (Braunschweig 1916).

Billiter, Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Großindustrie (Halle 1911).

Billiter, Die elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit festen Kathodenmetallen (Halle 1912).

Coehn, Abschnitt „Elektrochemie" in Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik, Bd. IV, 1, X. Aufl. (Braunschweig 1909).

Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, II. Aufl. (Leipzig 1915).

Grimm, Die chemischen Stromquellen der Elektrizität (München 1908).

Haber, Grundriß der technischen Elektrochemie (München 1898).

Hale, The applications of electrolysis in chemical industry (London 1918).

Kammerhoff, Der Edisonakkumulator (Berlin 1910).

Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, II. Aufl. (Leipzig 1916).

Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, VII. Aufl. (Leipzig 1920).

Lüpke-Bose, Grundzüge der Elektrochemie, V. Aufl. (Berlin 1907).

E. Müller, Elektrochemisches Praktikum, III. Aufl. (Dresden 1921).

Nernst, Theoretische Chemie, VIII.—X. Aufl. (Stuttgart 1921).

W. Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre (Leipzig 1896).

W. Ostwald, Die Entwicklung der Elektrochemie in gemeinverständlicher Darstellung (Leipzig 1910).

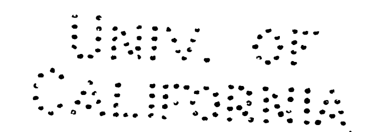
Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, III. Aufl. (Leipzig 1910).

Pfanhauser, Die elektrolytischen Metallniederschläge, V. Aufl. (Berlin 1910).

Walker, Einführung in die physikalische Chemie, II. Aufl. (Braunschweig 1914).

* * *

Nach den in diesen Werken enthaltenen Abbildungen wurde ein Teil der Figuren gezeichnet.



KAPITEL I.

Die quantitativen Beziehungen zwischen der Elektrizitätsmenge und den an den Elektroden auftretenden Zersetzungsprodukten.

1. Allgemeines.

Das Gebiet der Elektrochemie umfaßt die Gesamtheit derjenigen Prozesse, bei denen entweder beim Verlauf chemischer Vorgänge elektrische Energie entsteht oder chemische Reaktionen unter Mitwirkung elektrischer Energie vollzogen werden.

Die Durchführung chemischer Reaktionen mit Hilfe des elektrischen Stromes kann auf verschiedenen Wirkungen des letzteren beruhen. Will man einen metallischen Gegenstand verkupfern, so hängt man ihn zwischen zwei leitend miteinander verbundene Kupferbleche in eine Kupfersalzlösung und schickt durch das System einen elektrischen Strom, indem man den positiven Strom durch die Kupferbleche eintreten läßt und ihn durch den zu verkupfernden Gegenstand wieder abführt. Die Wirkung des Stromes besteht dann darin, daß er ponderable Materie durch die Lösung hindurchtransportiert und diese auf dem Eisen als metallisches Kupfer ausscheidet. Gleichzeitig wird von den Kupferblechen dieselbe Gewichtsmenge Kupfer aufgelöst, die am Eisen abgeschieden wird.

Nach dem Vorschlag von *Faraday* nennt man solche Stoffe, die den Strom nur unter gleichzeitigem Transport ponderabler Materie leiten, Elektrolyte, den Vorgang der Stromleitung selbst bezeichnet man als Elektrolyse, die metallische Zuführung des positiven Stromes als Anode, die Abführung als Kathode.

Eine elektrolytische Wirkung des Stromes tritt auch ein, wenn er, bei Abwesenheit von Wasser, ein geschmolzenes Salz passiert. Benutzt man zu diesem Zwecke z. B. geschmolzenes Bleichlorid, so findet bei Stromdurchgang an der Kathode Bleiabscheidung, an der Anode Chlorentwicklung statt. Auch hier ist der Stromdurchgang von einem Transport von Massenteilchen durch den Elektrolyten und von einer chemischen Zersetzung des Bleichlorides zu metallischem Blei und gasförmigem Chlor begleitet.

Von den elektrolytischen Vorgängen, die, wie die angeführten Beispiele lehren, sowohl im Schmelzfluß wie auch in wässeriger Lösung sich

vollziehen können, sind die chemischen Prozesse zu unterscheiden, die unter Mitwirkung des elektrischen Stromes verlaufen, ohne daß dabei Elektrolyse stattfindet. Das sind diejenigen Reaktionen, bei denen der Strom lediglich als Wärmequelle dient. Schmilzt man in der Hitze des elektrischen Lichtbogens, der von Gleich- oder Wechselstrom gespeist sein kann, Kalk und Kohle zusammen, so entsteht gemäß der Gleichung

$$CaO + 3C \rightleftarrows CaC_2 + CO$$

Kalziumkarbid. Oder bläst man durch den Hochspannungslichtbogen Luft hindurch, so findet bei der hohen Temperatur des Lichtbogens die Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff zu Stickoxyd nach der Gleichung

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$$

statt. In beiden Fällen besteht die Wirkung des elektrischen Stromes lediglich darin, daß er die für die chemischen Reaktionen erforderliche Temperatur liefert. Vorgänge der letztgenannten Art bezeichnen wir, zum Unterschied von den rein elektrochemischen Prozessen, als elektrothermische.

Nach den vorstehenden Erörterungen haben wir die Beziehungen zwischen elektrischer und chemischer Energie in zwei Hauptgruppen zu scheiden, je nachdem sie in das Gebiet der eigentlichen Elektrochemie oder in jenes der Elektrothermie gehören. Die nachfolgenden Ausführungen beginnen mit der eigentlichen Elektrochemie und zwar mit der Elektrochemie der wässerigen Lösungen.

2. Faraday's Gesetze und ihre praktische Anwendung.

Die elektrolytische Stromleitung unterscheidet sich dadurch von dem Stromdurchgang durch einen metallischen Leiter, daß im ersteren Falle ein Transport von Masseteilchen durch den Leiter und eine chemische Zersetzung desselben, im letzteren dagegen keine wahrnehmbare stoffliche Veränderung des Leiters stattfindet. Dieses verschiedene Verhalten der Leiter gegenüber dem elektrischen Strom hat zur Unterscheidung von Leitern erster Klasse und solchen zweiter Klasse geführt. Zu den Leitern erster Klasse gehören die Metalle, die Kohle, sowie einige Oxyde; Leiter zweiter Klasse oder Elektrolyte sind stets chemische Verbindungen, da nur solche durch den Strom eine Zersetzung in einfachere Bestandteile erleiden können, und zwar hat es sich gezeigt, daß vor allem die Säuren, Basen und Salze elektrolytisch leitende Stoffe sind, wenn sie entweder in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst sind oder auf höhere Temperatur und zum Schmelzen erhitzt sind.

Läßt man den Strom eine wässerige Lösung von Zinkchlorid passieren, so findet an der Kathode Zinkabscheidung, an der Anode Chlorentwicklung statt, gleichzeitig wandern im Elektrolyten unter der Wirkung des Stromes Zinkteilchen zur Kathode, Chlorteilchen zur Anode. Diese Teilchen, die der Strom durch den Elektrolyten hindurchtransportiert, nennt man nach dem Vorschlag von *Faraday* die Ionen, und zwar bezeichnet man jene, die zur Kathode wandern, als Kationen, die, die zur Anode wandern, als Anionen.

Die Untersuchung der bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen an den Elektroden auftretenden chemischen Zersetzungsprodukte, die schon

frühzeitig durch *Davy* sowie durch *Berzelius* und *Hisinger* ausgeführt wurde, ergab, daß an der Kathode die Metalle und der Wasserstoff abgeschieden werden, sowie Alkali gebildet wird, und daß an der Anode die Halogene und der Sauerstoff entwickelt und gleichzeitig Säuren gebildet werden. Demgemäß nahm *Faraday*, der diese Untersuchungen fortsetzte, an, daß zu den Kationen außer Wasserstoff und den Metallen auch die Basen gehören, während er zu den Anionen außer Sauerstoff, Zyan und den Halogenen auch die Säuren, Schwefelsäure, Salpetersäure usw. rechnete.

Wir verdanken *Faraday* weiterhin die Erkenntnis der Gesetze, welche die Beziehungen zwischen der Elektrizitätsmenge, die einen Elektrolyten passiert und den Gewichtsmengen der an den Elektroden auftretenden Zersetzungsprodukte beherrschen. Die von *Faraday* aufgefundenen Grundgesetze der Elektrochemie besagen, daß die durch den elektrischen Strom an einer Elektrode aus einem Elektrolyten abgeschiedene Gewichtsmenge eines Stoffes proportional ist der durchgesandten Elektrizitätsmenge, und daß die Gewichtsmengen verschiedener Stoffe, die durch eine gegebene Elektrizitätsmenge abgeschieden werden, sich zueinander verhalten wie die chemischen Aequivalentgewichte der Stoffe.

Das *Faraday*'sche Gesetz besagt also folgendes: Schaltet man in einen Stromkreis hintereinander eine Anzahl von Elektrolysiergefäßen, die mit unangreifbaren Elektroden versehen sind, und beschickt das erste derselben mit wässeriger Salzsäure, das zweite mit einer Lösung von Merkuronitrat, das dritte mit Kuprisulfatlösung, so sind, wenn man eine zeitlang elektrolysiert, die an den Kathoden der drei Zellen abgeschiedenen Mengen Wasserstoff, Quecksilber und Kupfer, sowie die an den Anoden der ersten und dritten Zelle entwickelten Mengen Chlor und die an der Anode der zweiten Zelle entwickelte Menge Sauerstoff sämtlich einander chemisch äquivalent. Läßt man den Strom die Zellen so lange passieren, bis an der Kathode des ersten Gefäßes ein Grammäquivalent Wasserstoff abgeschieden ist, so betragen die gleichzeitig an den übrigen Elektroden abgeschiedenen Mengen Quecksilber, Kupfer, Chlor und Sauerstoff ebenfalls je ein Grammäquivalent.

Es ergibt sich also aus dem *Faraday*'schen Gesetz, daß die Elektrizitätsmenge, die erforderlich ist, um je ein Grammäquivalent der verschiedenen Stoffe elektrolytisch abzuscheiden, immer dieselbe ist, ihr Wert beträgt nach neuen Messungen 96494 oder rund 96500 Coulomb. Man nennt diese Konstante das „elektrochemische Aequivalent" oder auch die „Valenzladung" und bezeichnet sie zu Ehren ihres Entdeckers mit dem Buchstaben 1 F[1]).

Da nach dem *Faraday*'schen Gesetz die elektrolytisch abgeschiedene Gewichtsmenge eines Stoffes der aufgewandten Elektrizitätsmenge pro-

---

[1]) Einige neuere Bestimmungen des elektrochemischen Aequivalents ergaben etwas abweichende Werte (1—6).

portional ist, so kann man andererseits Elektrizitätsmengen messen, indem man die Menge der durch den Strom an der einen oder auch an beiden Elektroden einer elektrolytischen Zelle ausgeschiedenen Zersetzungsprodukte bestimmt. Schon *Faraday* machte von dieser Möglichkeit Gebrauch, indem er das Volumen des Knallgases bestimmte, das von einer in den Stromkreis eingeschalteten, mit verdünnter Schwefelsäure beschickten elektrolytischen Zelle entwickelt wurde. Er nannte derartige Apparate, da sie ihm die Messung der von seiner *Volta*'schen Säule gelieferten Elektrizitätsmenge gestatteten, Voltaelektrometer (7)[1]). Hieraus hat sich der Name Voltameter entwickelt, für den sich aber neuerdings, entsprechend einem Vorschlage von *Th. Richards* (8) der Name Coulometer, auch Coulombmeter, immer mehr einbürgert.

Damit man eine elektrolytische Abscheidung für die Zwecke des Coulometers benutzen kann, ist es notwendig, daß an der betreffenden Elektrode nur ein einziger chemischer Vorgang sich vollzieht, also keine Nebenreaktionen eintreten, und daß man das Produkt der elektrolytischen Abscheidung genau wägen bzw. messen kann. Diese Voraussetzung ist am vollkommensten erfüllt beim Silbercoulometer, bei dem die Abscheidung des Silbers aus Silbernitratlösung benutzt wird. Die minimalen Fehler, die auch bei diesem auftreten können, sind durch neuere systematische Forschungen aufgeklärt (9—13). Für Zwecke, die größte Genauigkeit nicht erfordern, und vor allem beim präparativen Arbeiten mit etwas höheren Stromstärken verwendet man mit Vorteil das Kupfercoulometer in der von *F. Foerster* (14, 15) gegebenen Anordnung, in dem Kupfer aus mit Alkohol versetzter saurer Kupfersulfatlösung zur Abscheidung gelangt[2]). Neben diesen beiden hauptsächlich benutzten Typen sind Jod-, Kadmium-, Quecksilber- und Bleicoulometer vorgeschlagen und auch in manchen Fällen angewendet. Für bestimmte Zwecke bei präparativen Arbeiten wird das Knallgascoulometer benutzt. Eine technische Verwendung findet das Quecksilbercoulometer als Ampèrestundenzähler, der unter dem Namen Stiazähler von *H. S. Hatfield* (17) konstruiert und von der Firma Schott & Genossen in Jena in den Handel gebracht wurde. Bei diesem wird bei Benutzung einer Quecksilberanode aus einer Lösung von Merkurijodid in Jodkaliumlösung an einer Kathode aus Iridium oder Kohle das Quecksilber abgeschieden. An solchen Kathoden haftet das Quecksilber nicht, sondern fällt unmittelbar nach der Abscheidung in ein Meßrohr, das mit einer Skala versehen und auf Ampèrestunden bzw. Kilowattstunden geeicht ist. Das Volumen des abgeschiedenen Quecksilbers gibt also in diesem Falle den Stromverbrauch an. Die Stiazähler finden bei den städtischen Elektrizitätswerken vielfache Verwendung zum Einbau bei Hausanschlüssen.

---

[1]) Die im Text eingeklammerten Zahlen verweisen auf das am Schlusse des Buches befindliche Literaturverzeichnis.

[2]) Auch der Zusatz von Rohrzucker, Glukose und Weinsäure an Stelle von Alkohol wird empfohlen (16).

KAPITEL II.

Die Ionen als Träger des Stromtransportes in Elektrolyten.

1. Hittorf's Ueberführungszahlen.

Das Gesetz von *Faraday* hat sich innerhalb der heute erreichbaren Meßgenauigkeit als ein exaktes Naturgesetz erwiesen. Dagegen bedurften die Anschauungen, die er über die Natur der Ionen entwickelt hat, in einigen Punkten der Berichtigung. *Faraday* nahm an, daß bei der Elektrolyse eines Sauerstoffsalzes, z. B. vom Natriumsulfat, das Salz in die Anhydride der Basis und der Säure zerlegt würde, die nun als Ionen an die Elektroden gelangten und dort mit Wasser sich zu Lauge bzw. Säure umsetzten. Diese Annahme trug nicht der Tatsache Rechnung, daß beim Durchgang von 1 F durch den Elektrolyten gleichzeitig mit der Bildung von je einem Aequivalent Basis und Säure an den Elektroden die entsprechenden Mengen Wasserstoff und Sauerstoff entwickelt werden. *Daniell*, der die diesbezüglichen Versuche *Faraday*'s wiederholte (18), zog aus dieser Tatsache den noch heute als richtig anerkannten Schluß, daß das Natriumsulfat in die Ionen Na und SO_4 zerfalle, die dann, an die Elektroden gelangt, gemäß

$$2\,Na + 2\,H_2O \rightleftarrows NaOH + H_2$$

und

$$SO_4 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_4 + O$$

Alkali und Säure unter gleichzeitiger Entwicklung äquivalenter Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff bilden.

Auf Grund der Arbeiten von *Daniell*, sowie von *Hittorf* und *Kohlrausch* hat man sich folgende Ansicht über die Natur der den Stromtransport besorgenden Ionen gebildet: Bei den Salzen und Basen bilden die Kationen die Metallatome, bzw. diejenigen Radikale, die, wie z. B. das Ammonium, sich mit Hydroxyl zu Basen vereinigen, bei den Säuren der Wasserstoff; die Anionen werden von den Halogenen, bzw. denjenigen Radikalen gebildet, die mit den Metallatomen, bzw. dem Wasserstoff vereinigt die Salze, Säuren und Basen ergeben. Jedes Kation besteht aus einem Atom des betreffenden Elementes in Verbindung mit soviel positiven Elektronen, als seiner Wertigkeit entspricht, während in den Anionen die der Valenz entsprechende Zahl negativer Elektronen mit dem Elementaratom verbunden ist. Demgemäß haben wir also folgende Ionen anzunehmen:

$$NaBr \rightleftarrows Na^{+} + Br^{-}$$
$$SnCl_2 \rightleftarrows Sn^{++} + 2Cl^{-}$$
$$Cr_2(SO_4)_3 \rightleftarrows 2Cr^{+++} + 3SO_4^{--}$$
$$SnCl_4 \rightleftarrows Sn^{++++} + 4Cl^{-}$$
$$K_3FeCy_6 \rightleftarrows 3K^{+} + FeCy_6^{---}$$
$$K_4FeCy_6 \rightleftarrows 4K^{+} + FeCy_6^{----}.$$

Die Zahl der + bzw. — gibt an, wieviel Elektronen mit dem Elementaratom im Ion verbunden sind. Häufig bedient man sich einer einfacheren Schreibweise, indem man an Stelle der Pluszeichen einen Punkt, an Stelle der Minuszeichen einen senkrechten Strich dem Elementsymbol beifügt, also $Na^{\cdot}$, $SO_4{}'$ usw.

Wie man am Beispiel des Stanno- und Stannichlorides, sowie des Ferro- und Ferrizyankaliums sieht, können, entsprechend der verschiedenen Valenz, Ionen desselben Elementes oder Radikals auch verschiedene Zahlen von Elektronen enthalten.

Da es üblich ist, dem Elementsymbol gleichzeitig die Bedeutung eines Grammatoms des betreffenden Elementes beizulegen, so bedeutet auch das Symbol eines Ions z. B. $Ag^{\cdot}$, ein Grammion Silber, d. i. die Verbindung von 107,88 g Silber mit 96494 Coulomb positiver Elektrizität.

Auf Grund der Ergebnisse der physikalischen Forschung des letzten Jahrzehntes nimmt man neuerdings an, daß die Atome der Elemente nicht unteilbar, sondern aus noch kleineren Bausteinen zusammengesetzt sind, und zwar derart, daß sie aus einem positiv geladenen Kern und einer den Kern umgebenden Elektronenhülle bestehen, in der in bestimmten Bahnen negative Elektronen um den Kern kreisen. Die Zahl der freien positiven Ladungen des Atomkerns, die „Ordnungszahl", bestimmt die Stellung des Elementes im periodischen System und damit auch seine chemische Natur. Da sich ein Elementatom nach außen hin elektrisch neutral verhält, muß die Zahl der den Kern umkreisenden negativen Elektronen gleich der Zahl der freien positiven Elektronen im Kern sein.

Geht ein solches Elementatom, z. B. ein Kupferatom, in den Ionenzustand über, so enthält das dabei gebildete Kupriion $Cu^{\cdot\cdot}$ zwei freie positive Elektronen. Das Kupferatom weist in seinem Kern 29 freie positive Elektronen und demgemäß in seiner Elektronenhülle auch 29 negative Elektronen auf. Das Kupferion entsteht dann dadurch, daß von den 29 negativen Außenelektronen zwei abgegeben werden.

Das Chlor mit der Ordnungszahl 17 besitzt in einem Atom 17 negative Außenelektronen, es muß daher, um in das Chlorion Cl' überzugehen, noch ein negatives Elektron in seine äußere Sphäre aufnehmen. Diejenigen negativen Elektronen, die beim Uebergang eines Elementatoms in sein Ion von dem Atom abgegeben bzw. aufgenommen werden, und deren Zahl gleich der Wertigkeit des betreffenden Elementes ist, bezeichnet man als „Valenzelektronen". Sie gehören immer der äußersten Schicht der den Atomkern umgebenden Elektronenhülle an.

Eine wichtige Frage bei der Untersuchung der elektrolytischen Stromleitung war noch die nach der Rolle, welche der Strom bei der Bildung

der Ionen spielt. *Hittorf*, der diese Frage mehr qualitativ untersuchte, war zunächst der Meinung, daß der Strom die Molekeln des Elektrolyten in die Ionen zerlegen müsse, und daß demgemäß diejenigen Elektrolyte dem Stromdurchgang den größten Widerstand bieten würden, deren Molekeln durch starke Affinitäten zusammengehalten werden. Tatsächlich ergab sich jedoch, daß die Lösung von Kaliumchlorid, dessen Atome eine sehr starke Verwandtschaft zueinander haben, den Strom sehr viel besser leitet, als eine solche des schwächer gebundenen Quecksilberchlorides. Das Experiment lehrte also, daß eine Proportionalität zwischen der chemischen Verwandtschaft der Atome eines Elektrolyten und seinem elektrischen Leitvermögen nicht besteht.

Weiteres Material in dieser Richtung brachten Untersuchungen von *Buff* (20). Dieser stellte fest, daß schon Ströme von sehr kleiner Spannung unter geeigneten Versuchsbedingungen einen Elektrolyten passieren können. Das deutet darauf hin, daß offenbar ein besonderer Spannungsaufwand für die Bildung der Ionen nicht notwendig ist und aus dieser Tatsache zog *Clausius* den Schluß (21), daß in einem Elektrolyten in jedem Augenblick ein Teil der Ionen sich im freien Zustand befinde, der die Stromleitung besorge.

Die definitive Aufklärung der Frage nach der Bildung der Ionen eines Elektrolyten in seiner Lösung erfolgte erst wesentlich später durch *Arrhenius* mit der Aufstellung der Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Der Boden, auf dem diese erwuchs, wurde bereitet durch die klassischen Arbeiten von *Hittorf*, *Kohlrausch* und *vant'Hoff*.

Nach der zu Beginn der Arbeiten *Hittorf's* herrschenden Anschauung sollte der Stromtransport durch einen Elektrolyten in der Weise erfolgen, daß die positiv geladenen Kationen auf die Kathode. die negativ geladenen Anionen auf die Anode zuwanderten, und zwar nahm man stillschweigend an, daß die Geschwindigkeit der Wanderung für beide Ionen die gleiche sei. *Hittorf* (22) nahm sich vor, die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen; der Gedankengang, der ihn bei seinen Versuchen leitete, war folgender: Betrachtet man eine elektrolytische Zelle, in der zwischen zwei Platinelektroden eine wässerige Salzsäurelösung elektrolysiert wird, so besteht die Wirkung des Stromes darin, daß an der Anode Chlor und an der Kathode Wasserstoff in äquivalenten Mengen entladen werden. Die Aequivalenz der entladenen Mengen setzt aber keineswegs voraus, daß die zugehörigen Ionen in äquivalenten Mengen den Elektroden zugeführt werden, daß also beide Ionenarten mit gleicher Geschwindigkeit in einander entgegengesetzter Richtung wandern. Da infolge der Entwicklung von Chlor und Wasserstoff Salzsäure verschwindet, so nimmt die Gesamtkonzentration des Elektrolyten an Salzsäure ab. Einen Aufschluß über die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen kann man nur erhalten, wenn man die Konzentrationsänderungen, die bei der Elektrolyse eintreten, an der Anode und an der Kathode getrennt untersucht.

Zu diesem Zweck denken wir uns eine Elektrolysierzelle (siehe Fig. 1) durch die Kathode K und die Anode A begrenzt und nehmen an, daß dieselbe zwölf Molekeln Salzsäure enthalte, deren Wasserstoffionen durch

+, die Chlorionen durch — bezeichnet sind, die Zelle sei in der Mitte durch ein Diaphragma D unterteilt. Der Zustand vor der Elektrolyse ist dargestellt durch das Schema I. Nehmen wir nun zunächst an, daß der Stromtransport nur durch das Kation besorgt wird, daß also nur dieses wandert, während sich das Anion nicht bewegt. Dann sind, wenn an der Kathode drei Wasserstoffionen ihre Ladungen abgegeben haben und in Gasform entwichen sind, gleichzeitig im Anodenraum drei Chlorionen von den zugehörigen Wasserstoffionen verlassen (Schema II), die, da sie allein nicht existieren können, ebenfalls entladen werden und gasförmig entweichen. Gleichzeitig haben drei Wasserstoffionen in der Richtung von rechts nach links das Diaphragma passiert, ein Durchgang von Chlorionen durch dasselbe hat nicht stattgefunden. Infolgedessen ist, wie man sieht, die Konzentration an Salzsäure im Kathodenraum unverändert geblieben, während sie im Anodenraum von sechs auf drei Molekeln abgenommen hat.

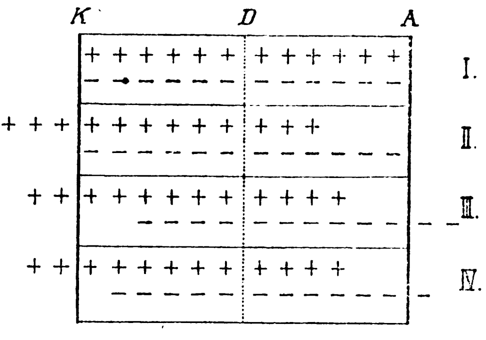


Fig. 1

Nehmen wir zweitens an (Schema III), daß der Stromtransport durch den Elektrolyten so erfolge, daß Kation und Anion in entgegengesetzter Richtung mit gleicher Geschwindigkeit wandern, so werden, wenn zwei Kationen auf ihrer Wanderung das Diaphragma von rechts nach links passiert haben, gleichzeitig zwei Anionen in entgegengesetzter Richtung durch dasselbe hindurchgetreten sein. An den Elektroden sind je vier Ionen ihrer Partner beraubt, sie werden daher entladen. Die Konzentration der Salzsäure hat an beiden Seiten von sechs auf vier Molekeln abgenommen.

Fassen wir endlich den Fall ins Auge (Schema IV), daß das Wasserstoffion doppelt so schnell wandert als das Chlorion, so wird nach Durchtritt von zwei Wasserstoffionen durch das Diaphragma ein Chlorion dieses passiert haben, während an den Elektroden je drei Ionen entladen sind und im Kathodenraum die Konzentration um eine, im Anodenraum um zwei Molekeln abgenommen hat. Es sei hier gleich bemerkt, daß tatsächlich bei der Elektrolyse der Salzsäure das Wasserstoffion fünfmal schneller wandert als das Chlorion.

Das Ergebnis der vorstehenden Erörterung ist folgendes: Bezeichnen wir die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations mit l_K, jene des Anions mit l_A, den Konzentrationsverlust an der Anode mit V_a, jenen an der Kathode mit V_k, so besteht in den drei diskutierten Fällen die Beziehung:

$$\frac{l_K}{l_A} = \frac{V_a}{V_k} = \frac{3}{0} = \frac{2}{2} = \frac{2}{1}$$

d. h. es verhält sich der Konzentrationsverlust an der Kathode zu jenem an der Anode, wie die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions zu der des Kations.

Die Form, in der *Hittorf* den Zusammenhang zwischen den Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen und den Konzentrationsänderungen an den Elektroden auswertete, ist folgende: Ist an einer Kathode ein Aequivalent eines Kations abgeschieden, so beträgt der Konzentrationsverlust des Kathodenraumes nicht ebenfalls ein Aequivalent, sondern, da gleichzeitig Kationen in den Raum eingewandert sind, nur n Aequivalente, wobei $n < 1$ ist, und zwar deswegen, weil $1 - n$ Kationen durch Wanderung hinzugekommen sind, während gleichzeitig n Aequivalente Anionen ausgewandert sind. Der Stromtransport durch das Diaphragma ist also in der Weise erfolgt, daß von der Elektrizitätsmenge 1 der Anteil $1 - n$ durch das Kation in der Richtung auf die Kathode und der Anteil n von dem Anion in der Richtung auf die Anode befördert wurde, d. h. es verhalten sich auch die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen zueinander wie diese Anteile, so daß die Beziehung besteht:

$$\frac{l_K}{l_A} = \frac{1 - n}{n}.$$

Die Zahl n, die also den Anteil des Anions am Stromtransport angibt, nennt *Hittorf* die „Ueberführungszahl". So wurde z. B. festgestellt, daß die Ueberführungszahl des Chlorkaliums bei 18° in 0,1 normaler Lösung 0,503 beträgt, d. h. beim Stromdurchgang durch die genannte Lösung werden 50,3 Proz. des Stromes durch das Chlorion und 49,7 Proz. durch das Kaliumion transportiert.

Bei der experimentellen Bestimmung der Ueberführungszahlen liegt die Aufgabe vor, die Konzentrationsänderung, die eine Lösung beim Durchgang einer gemessenen Elektrizitätsmenge erleidet, für den Anoden- und Kathodenraum getrennt zu bestimmen. Die hierfür notwendigen Apparate und Verfahren ermöglichen die Durchführung der Messung mit befriedigender Genauigkeit (23), ihre Ergebnisse sind in Tabelle I (24) zusammengestellt.

Aus Tabelle I ist zu entnehmen, daß die Ueberführungszahlen von der Konzentration des Elektrolyten abhängig sind. Die nähere Untersuchung dieser Verhältnisse durch *Noyes* (25) hat ergeben, daß bei starker Verdünnung die Ueberführungszahlen konstant werden. Von der bei der Elektrolyse angewandten Stromstärke sind, wie schon *Hittorf* fand, die Ueberführungszahlen unabhängig, dagegen beeinflußt die Temperatur dieselben. Diesbezügliche Untersuchungen von *Kohlrausch* (26) ergaben,

daß die Ueberführungszahlen der Elektrolyte mit einatomigen einwertigen Ionen mit zunehmender Temperatur sich dem Werte 0,5 nähern.

Tabelle I.

Ueberführungszahl des Anions bei 18° in wässeriger Lösung von der Konzentration m Grammäquivalent pro Liter.

m =	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	1,5	2	3	5
KCl	0,506	0,507	0,507	0,508	0,509	0,513	0,514	0,515	0,515	0,516	—
$NaCl$	0,604	0,605	0,608	0,611	0,620	0,623	0,637	0,640	0,642	0,646	0,650
$LiCl$	0,670	0,670	0,684	0,688	0,700	0,73	0,739	0,741	0,745	0,752	0,763
$NaBr$	0,605	0,605	0,606	—	—	—	—	—	—	—	—
KNO_3	—	—	—	0,497	0,496	0,492	0,487	0,482	0,479	—	—
$NaNO_3$	—	—	—	0,615	0,614	0,612	0,611	0,610	0,608	0,603	0,585
$AgNO_3$	0,529	0,529	0,528	0,528	0,527	0,519	0,501	0,487	0,476	—	—
$KC_2H_3O_2$	—	—	—	0,33	0,33	0,33	0,331	0,332	0,332	0,333	0,335
KOH	—	—	—	0,735	0,736	0,738	0,740	—	—	—	—
$NaOH$	—	—	0,81	0,82	0,82	0,82	0,825	—	—	—	—
$LiOH$	—	—	—	0,85	0,85	0,861	0,87	0,890	—	—	—
HCl	0,170	0,168	0,165	0,162	0,161	0,160	0,156	—	—	—	—
HNO_3	0,165	0,165	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$^1/_2\ BaCl_2$	0,550	0,550	0,560	0,580	0,592	0,611	0,640	0,650	0,657	—	—
$^1/_2\ CdCl_2$	0,570	0,58	0,59	0,62	0,65	0,69	0,72	0,73	0,745	0,767	0,865
$^1/_2\ NiCl_2$	0,606	0,606	0,614	—	—	—	—	—	—	—	—
$^1/_2\ MnCl_2$	0,603	0,603	0,615	0,629	—	—	—	—	—	—	—
$^1/_2\ K_2CO_3$	—	—	0,39	0,40	0,41	0,435	0,434	0,421	0,413	0,404	0,380
$^1/_2\ CuSO_4$	—	0,625	0,625	0,626	0,643	0,672	0,696	0,714	0,720	—	—
$^1/_2\ H_2SO_4$	0,175	0,175	0,175	0,175	0,175	0,175	0,175	—	—	0,192	0,203

Die Ueberführungszahlen erlauben zu entscheiden, ob bei einem Elektrolyten das Anion oder das Kation die größere Wanderungsgeschwindigkeit besitzt. Ist die Ueberführungszahl größer als 0,5, so wandert das Anion, ist sie kleiner als 0,5, so wandert das Kation schneller. Wie die Tabelle I lehrt, weichen die Ueberführungszahlen bei solchen Verbindungen besonders stark von dem Werte 0,5 ab, die eines der Ionen des Wassers enthalten. So zeigt z. B. die Natronlauge in 1 n-Lösung die Ueberführungszahl 0,825, was darauf hinweist, daß das Hydroxylion sehr viel schneller wandert als das Natriumion, während andererseits die Ueberführungszahl 0,170 für 0,01 n-HCl darauf hindeutet, daß H^+ sehr viel schneller wandert als Cl'.

Eine wichtige Anwendung findet die quantitative Untersuchung der Konzentrationsänderungen, die ein Elektrolyt durch die elektrolytische Ueberführung seiner Ionen erleidet, bei der Ermittlung der Konstitution der Ionen, in welche komplexe Salze beim Auflösen in Wasser zerfallen. Löst man z. B. Natriumplatinchlorid, Na_2PtCl_6, in Wasser, so ist es fraglich, welche Ionen in der Lösung existieren. Einerseits kann man annehmen, daß die elektrolytische Dissoziation erfolgt nach

$$Na_2PtCl_6 \rightleftarrows 2\,Na^{\cdot} + Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6\,Cl' \qquad \text{(I)}$$

andererseits ist auch folgender Verlauf möglich

$$Na_2PtCl_6 \rightleftarrows 2\,Na^{\cdot} + PtCl_6''. \qquad \text{(II)}$$

Trifft das Schema I zu, so muß bei der Elektrolyse das Platin nach der Kathode wandern, nach Schema II hingegen muß die Anodenlösung an Platin konzentrierter werden. *Hittorf* stellte durch Ueberführungsversuche fest, daß das letztere der Fall ist und demgemäß das Dissoziationsschema II das richtige ist.

In ähnlicher Weise hat man bei vielen andern komplexen Elektrolyten die Konstitution der Ionen feststellen können[1]).

2. Die Leitfähigkeit der Elektrolyte.

Die Ergebnisse der Untersuchungen *Hittorf*'s bedeuteten einen wesentlichen Fortschritt gegenüber den Anschauungen seiner Zeit, da sie lehrten, daß die Wanderungsgeschwindigkeiten, mit denen unter dem Einfluß eines Spannungsgefälles Anion und Kation eines Elektrolyten den Strom transportieren, verschiedene sind und gleichzeitig die Möglichkeit gaben, das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten aus den an den Elektroden bei der Elektrolyse auftretenden Konzentrationsänderungen zu berechnen. Schon *Hittorf* hatte darauf hingewiesen, daß ein weiterer Einblick in das Wesen der Elektrolyse zu erwarten sein würde, wenn es gelänge, die elektrische Leitfähigkeit der Elektrolyte zu bestimmen. Versuche in dieser Richtung ergaben zunächst unbefriedigende Resultate, weil bei der mit Gleichstrom betriebenen Elektrolyse die Elektroden sich polarisieren. *Kohlrausch* gelang es, diese Störungen zu beseitigen, indem er für die Messung der Leitfähigkeit an Stelle des Gleichstromes Wechselstrom verwandte. Bezüglich der Methodik der Bestimmung der Leitfähigkeit sei auf die einschlägige Literatur verwiesen (27—29), hier sollen nur die Ergebnisse der Messungen erörtert werden.

Der elektrische Widerstand W eines Elektrolyten ist direkt proportional der Länge l und umgekehrt proportional dem Querschnitt f der stromdurchflossenen Flüssigkeitssäule, und er wird außerdem bestimmt von einer Konstante r, die abhängig ist von der Natur und der Konzentration des Elektrolyten, und die man als den spezifischen Widerstand bezeichnet. Es gilt die Beziehung

$$W = r\frac{l}{f}$$

Mißt man l in cm und f in qcm, so ist der spezifische Widerstand, in Ohm gemessen, derjenige, den ein Würfel des Elektrolyten von 1 cm Kantenlänge aufweist, wenn zwei einander gegenüberliegende Seiten desselben von je 1 qcm Fläche die Elektroden bilden. Den reziproken Wert des spezifischen Widerstandes

$$\varkappa = \frac{1}{r}$$

bezeichnet man als das spezifische Leitvermögen $\varkappa$, welches, wenn r in Ohm gemessen wird, in reziproken Ohm gegeben ist. Als Einheit wird

[1]) Neuere diesbezügliche Literatur siehe Denham (209); Lorenz u. Posen 10); Riesenfeld u. Feld (211).

das Leitvermögen eines Elektrolyten angenommen, von dem eine Säule von 1 cm Länge und 1 qcm Querschnitt den Widerstand 1 Ohm besitzt.

Will man die Leitfähigkeiten verschiedener Elektrolyte miteinander vergleichen, so bezieht man dieselben zweckmäßig auf ein Grammäquivalent. Sind η Grammäquivalente in 1 ccm eines Elektrolyten gelöst, so ist das Aequivalentleitvermögen Λ gegeben durch

$$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}.$$

Bezeichnet man andererseits mit φ die Anzahl Kubikzentimeter, die ein Grammäquivalent des gelösten Stoffes enthalten, so ist

$$\eta = \frac{1}{\varphi}$$

und damit auch $$\Lambda = \varkappa\varphi.$$

Diese letztere Formel besagt folgendes: Die spezifische Leitfähigkeit einer 0,1 n-Chlorkaliumlösung beträgt bei 18°

$$\varkappa = 0{,}01288,$$

nach obiger Formel ist dann die Aequivalentleitfähigkeit

$$\Lambda = 0{,}01288 \,.\, 10\,000 = 128{,}8.$$

Man erhält also die Aequivalentleitfähigkeit, wenn man die Anzahl Kubikzentimeter, in der ein Grammäquivalent des Elektrolyten gelöst ist, mit der spezifischen Leitfähigkeit multipliziert.

Die Untersuchung des Leitvermögens der Elektrolyte, um welche sich vor allem *Kohlrausch* und seine Mitarbeiter (27) große Verdienste erworben haben, hat ergeben, daß die spezifische Leitfähigkeit der wässerigen Lösungen nicht nur abhängt von der Art des gelösten Stoffes, sondern daß sie auch maßgebend beeinflußt wird durch die Temperatur und die Konzentration des Elektrolyten.

Mit wachsender Temperatur nimmt die Leitfähigkeit der Elektrolyte zu entsprechend der Tatsache, daß die innere Reibung des Wassers mit der Temperatur abnimmt und damit auch der Widerstand, den das Lösungsmittel der Wanderung der Ionen beim Stromtransport entgegensetzt, kleiner wird.

Der Einfluß der Konzentration des gelösten Stoffes geht zunächst in der Richtung, daß mit wachsender Konzentration das spezifische Leitvermögen ansteigt. Bei solchen Elektrolyten jedoch, die sehr leicht in Wasser löslich sind, steigt dasselbe bis zu einem Maximum an, um bei sehr hohen Konzentrationen wieder abzusinken.

Fig. 2, die dem Werk von *Kohlrausch* und *Holborn* (27) entnommen ist, illustriert die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von der Konzentration. Wie man sieht, zeigen die Lösungen von Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure, sowie jene der Aetzalkalien, ein ausgeprägtes Maximum der spezifischen Leitfähigkeit.

Die in Fig. 2 graphisch dargestellte Abhängigkeit des spezifischen Leitvermögens von der Konzentration des gelösten Stoffes kann man noch folgendermaßen formulieren: Bezeichnet man mit c die Konzentration

des gelösten Stoffes und mit L eine für den gelösten Stoff charakteristische Konstante, so läßt sich das Beobachtungsergebnis darstellen durch die Gleichung

$$\varkappa = c\,\alpha\,L.$$

Hierin stellt α einen Faktor dar, der kleiner als 1 und veränderlich mit der Konzentration ist derart, daß er mit sinkender Konzentration ansteigt und sich dem Werte 1 nähert.

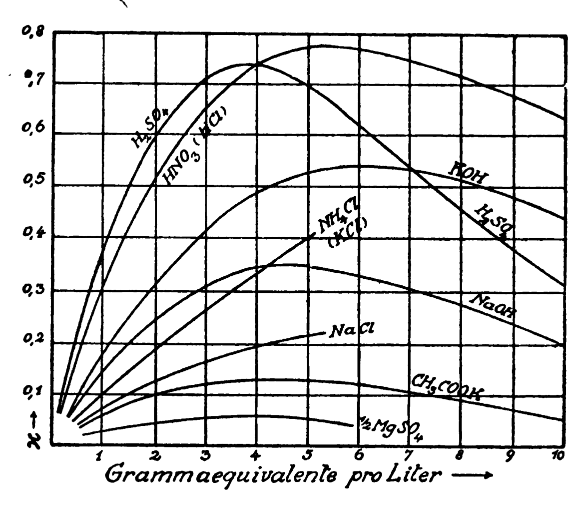


Fig. 2

Die Bedeutung dieses Faktors α tritt klar zutage im Lichte der von *Arrhenius* im Jahre 1887 aufgestellten Theorie der elektrolytischen Dissoziation. Schon *Clausius* hatte, wie oben erwähnt, die Ansicht ausgesprochen, daß in einem Elektrolyten immer ein Teil der Ionen sich im freien Zustand befinden müsse. Aus Untersuchungen, die von *Raoult* einerseits und *vant'Hoff* andererseits ausgeführt waren, ging hervor, daß die Lösungen der Elektrolyte in Wasser bei der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung und des osmotischen Druckes ein anormales Verhalten zeigten. Während für Lösungen der Nichtelektrolyte ganz allgemein das Gesetz galt, daß die Gefrierpunktserniedrigung und der osmotische Druck proportional der molaren Konzentration der Lösung war, stimmte diese Beziehung bei den Elektrolyten nicht; diese zeigten eine zu hohe Gefrierpunktserniedrigung und einen zu großen osmotischen Druck derart, daß die Abweichungen um so stärker wurden, je verdünnter die untersuchte Lösung war. Es verhielten sich also diese Lösungen so, als ob sie mehr Molekeln des gelösten Stoffes enthielten, als ihrer analytisch ermittelten Konzentration entsprach, d. h. man mußte annehmen, daß die Molekeln zum Teil in Teilmolekeln gespalten seien.

Da nun die Untersuchung ergab, daß gerade diejenigen Lösungen die größten Abweichungen von dem von *vant'Hoff* gefundenen Gesetz aufwiesen, die den elektrischen Strom am besten leiten, so nahm *Arrhenius*

an, daß die Teilmolekeln nichts anderes seien, als die Ionen, die ja den Stromtransport durch den Elektrolyten besorgen. Nach der Dissoziationstheorie sind die Elektrolyte in wässeriger Lösung zum Teil in freie Ionen dissoziiert, zum Teil als nicht dissoziierte Molekeln vorhanden. Den Bruchteil der Gesamtzahl der Molekeln, der in die Ionen zerfallen ist, nennt man den Dissoziationsgrad γ des Elektrolyten. Man ist in der Lage, den Dissoziationsgrad eines Elektrolyten z. B. auf Grund von Gefrierpunktsmessungen zu berechnen. Es hat sich herausgestellt, daß derselbe mit abnehmender Konzentration größer wird und bei sehr hohen Verdünnungen sich dem Werte 1 nähert, d. h. bei sehr hohen Verdünnungen sind die Molekeln eines Elektrolyten praktisch vollständig in die Ionen zerfallen.

Offenbar hängt die Leitfähigkeit einer Lösung ab von der Zahl der in der Volumeneinheit derselben enthaltenen Ionen, d. h. bei einander chemisch äquivalenten Lösungen wird diejenige die beste Leitfähigkeit aufweisen, in der der gelöste Stoff den größten Dissoziationsgrad besitzt. Und da andererseits der Dissoziationsgrad eines gegebenen Elektrolyten mit wachsender Verdünnung zunimmt, so wird auch die auf ein Grammäquivalent bezogene Leitfähigkeit, die Aequivalentleitfähigkeit, mit wachsender Verdünnung zunehmen. Daß dem so ist, wurde durch zahlreiche Messungen bewiesen. In der Tabelle II sind die an einigen Chloriden ausgeführten Messungsreihen verzeichnet.

Tabelle II.

Aequivalent-Leitvermögen $\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$ einiger Chloride bei 18° C.

1000 η	KCl	NaCl	LiCl	CsCl	TlCl
0,0001	129,1	108,1	98,1	132,3	130,3
0,0002	128,8	107,8	97,9	132,0	130,0
0,0005	128,1	107,2	97,2	131,4	129,2
0,001	127,3	106,5	96,5	130,7	128,2
0,002	126,3	105,6	95,6	129,5	126,8
0,005	124,4	103,8	93,9	127,5	123,7
0,01	122,4	102,0	92,1	125,2	120,2
0,02	120,0	99,6	89,9	—	—
0,05	115,8	95,7	86,1	—	—
0,1	112,0	92,0	82,4	113,5	—
0,2	108,0	87,7	77,9	—	—
0,5	102,4	80,9	70,7	—	—

Wie man sieht, nimmt durchweg das Aequivalentleitvermögen mit wachsender Verdünnung zu und zwar derart, daß die Zunahme in den konzentrierteren Lösungen eine verhältnismäßig schnellere ist, als in den verdünnteren. Es strebt also mit wachsender Verdünnung offenbar die Aequivalentleitfähigkeit einem maximalen Grenzwert zu, der theoretisch

erst bei der Verdünnung ∞ erreicht ist. Man bezeichnet diesen Grenzwert, das Aequivalentleitvermögen bei unendlicher Verdünnung, mit Λ_∞. Der Grenzwert der Aequivalentleitfähigkeit ist offenbar dann erreicht, wenn sämtliche Molekeln des gelösten Stoffes in die Ionen zerfallen sind, d. h. wenn der Dissoziationsgrad gleich 1 geworden ist. Führen wir den Ausdruck für die spezifische Leitfähigkeit

$$\varkappa = c \alpha L$$

in die Formel für das Aequivalentleitvermögen ein, so erhalten wir

$$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta} = \frac{c \alpha L}{\eta}.$$

Da sowohl c wie η die Konzentration bezeichnen, also einander gleich sind, so kann man auch schreiben

$$\Lambda = \alpha L.$$

Nun bedeutete α einen Faktor, der kleiner als 1 war und dessen Größe von der Konzentration in der Weise abhing, daß er sich mit wachsender Verdünnung dem Werte 1 näherte. Dieser Faktor α ist nun offenbar nichts anderes, als der Dissoziationsgrad γ, und die nur von der Natur des gelösten Stoffes abhängige Konstante L ist identisch mit dem Aequvalentleitvermögen bei unendlicher Verdünnung Λ_∞, so daß man auch schreiben kann:

$$\Lambda = \gamma \Lambda_\infty$$

$$\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = \gamma.$$

Es ist also der Dissoziationsgrad eines gelösten Elektrolyten gegeben durch den Quotienten aus dem Aequivalentleitvermögen und dem Aequivalentleitvermögen bei unendlicher Verdünnung. Das Aequivalentleitvermögen läßt sich leicht messen, sein Grenzwert sich in solchen Fällen, bei denen Λ in hoher Verdünnung nur noch wenig mit der Konzentration variiert, durch graphische Extrapolation bestimmen[1]). Man ist also auch in der Lage, den Dissoziationsgrad eines Elektrolyten durch Messung seines Widerstandes in einfacher Weise zu ermitteln.

Der Grenzwert des Leitvermögens zeigt nun, wie *Kohlrauscch* gefunden hat, bestimmte Regelmäßigkeiten, wenn man die Werte für Salze mit gemeinsamem Anion oder Kation miteinander vergleicht. Das geht hervor aus Tabelle III.

Tabelle III. Λ_∞ bei 18°.

	K	Na	Li	Tl
Cl	130,10	108,99	98,88	131,47
NO_3	126,50	105,33	95,18	127,75
SO_3	98,49	77,42	67,36	—
F	111,35	90,15	—	112,5

[1]) Vgl. auch S. 21.

Bildet man die Differenzen der Λ_∞-Werte für Salze, die ein Ion mit einander gemeinsam haben, so ergibt sich folgendes:

$$\begin{array}{cccc} \left.\begin{array}{r} KCl: 130,10 \\ NaCl: 108,99 \end{array}\right\}- & \left.\begin{array}{r} KNO_3: 126,50 \\ NaNO_3: 105,33 \end{array}\right\}- & \left.\begin{array}{r} NaCl: 108,99 \\ NaNO_3: 105,33 \end{array}\right\}- & \left.\begin{array}{r} LiCl: 98,88 \\ LiNO_3: 95,18 \end{array}\right\}- \\ \hline 21,11 & 21,17 & 3,66 & 3,70 \end{array}$$

Es ist also, wie man sieht, einerseits die Differenz der Λ_∞-Werte für je zwei Kalium- und Natriumsalze mit gemeinsamem Anion dieselbe, und andererseits jene für je zwei Chloride und Nitrate mit gemeinsamem Kation. Diese Erscheinung kann nur darauf beruhen, daß sich die Werte aus zwei voneinander unabhängigen Konstanten zusammensetzen, von denen die eine dem Anion, die andere dem Kation eigentümlich ist. Da nun das Leitvermögen eines Elektrolyten dadurch zustande kommt, daß die Ionen mit einer bestimmten Geschwindigkeit den Strom transportieren, so sind die Konstanten offenbar nichts anderes, als die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen. Aus diesen setzt sich also das Leitvermögen additiv zusammen, so daß die Beziehung besteht

$$\Lambda_\infty = l_A + l_K.$$

Früher, bei Erörterung der Ueberführungsversuche *Hittorf's* (S. 9), hatten wir die Beziehung gewonnen

$$\frac{l_K}{l_A} = \frac{1-n}{n},$$

in der n die Ueberführungszahl des Anions bedeutete. Da n und Λ_∞ experimentell ermittelt werden können, liegen somit zwei Gleichungen zur Berechnung von l_K und l_A vor. Ist Λ_∞ in reziproken Ohm gemessen, so findet man bei der Berechnung auch l_K und l_A in reziproken Ohm. Einige der auf diese Weise berechneten Wanderungsgeschwindigkeiten finden sich in Tabelle IV (30).

Tabelle IV.
Ionenbeweglichkeiten l_K und l_A bei unendlich großer Verdünnung und 18 °C in reziproken Ohm.

Kationen	l_K	Anionen	l_A
Li·	33,4	F′	46,6
Na·	43,5	Cl′	65,5
Ag·	54,3	J′	66,5
K·	64,6	JO_3'	33,9
Rb·	67,5	ClO_3'	55,0
NH_4·	64	NO_3'	61,7
H·	315	OH′	174

In Tabelle IV sind die Wanderungsgeschwindigkeiten in reziproken Ohm berechnet. Mit Hilfe einer einfachen zuerst von *Kohlrausch* angestellten Ueberlegung (31, 32) kann man dieselben in cm/sec ausrechnen.

Die Berechnung ergibt für den Fall, daß im Elektrolyten ein Spannungsgefälle von 1 Volt/1 cm bei einer Temperatur von 18° herrscht, folgende Werte (33):

Tabelle V.

Absolute Ionengeschwindigkeiten für den Spannungsabfall 1 Volt/1 cm in unendlich verdünnter Lösung bei 18° C.

Kationen	Geschwindigkeit	Anionen	Geschwindigkeit
$Li^{\cdot}$	0,000346 cm/sec	Cl'	0,000679 cm/sec
$K^{\cdot}$	0,000669 „	NO_3'	0,000639 „
$Na^{\cdot}$	0,000450 „	ClO_3'	0,000570 „
$H^{\cdot}$	0,003263 „	OH'	0,001803 „

Wie man sieht, sind die Geschwindigkeiten, mit denen die Ionen unter dem Einfluß des Spannungsgefälles die wässerige Lösung durchwandern, nur gering, weitaus die größten Geschwindigkeiten zeigen die Ionen des Wassers $H^{\cdot}$ und OH', jene des Lithiumions ist, verglichen mit den Ionen der übrigen Alkalimetalle, auffallend klein.

Man hat die Wanderungsgeschwindigkeiten einer großen Zahl von Ionen aus dem Grenzwert der Leitfähigkeit berechnet. Bei diesen Untersuchungen, die von *Bredig* (34) und anderen ausgeführt wurden, hat sich ergeben, daß bei elementaren Ionen die Wanderungsgeschwindigkeit eine periodische Funktion des Atomgewichts ist derart, daß mit wachsendem Atomgewicht die Wanderungsgeschwindigkeit ansteigt; jedoch ist bei Atomgewichten über 35 dieser Anstieg nur noch gering. Bei zusammengesetzten einwertigen Ionen nimmt mit wachsender Atomzahl die Wanderungsgeschwindigkeit ab, und zwar strebt sie mit zunehmender Zahl der im Ion enthaltenen Atome asymptotisch einem Minimalwert zu, der bei etwa 20 reziproken Ohm liegt.

Die Ergebnisse der Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeiten konnten in manchen Fällen experimentell nachgeprüft werden. Dies war vor allen Dingen dann möglich, wenn gefärbte Ionen vorlagen. Da deren Wanderung bei einer geeigneten Anordnung, die zuerst von *Lodge* (35) angewandt wurde, dem Auge sichtbar und damit meßbar ist, konnten *Wetham* (36), *Nernst* (37) und andere die Geschwindigkeit von gefärbten Ionen, wie Cr_2O_7'' und MnO_4', direkt bestimmen. Von *Abegg* und seinen Mitarbeitern (38, 39) wurde gezeigt, daß bei farblosen Ionen durch eine optische Methode ebenfalls die Wanderungsgeschwindigkeit bestimmt werden kann. Die experimentellen Untersuchungen haben in weitem Umfange die berechneten Werte der Wanderungsgeschwindigkeiten bestätigt.

Die Bestimmung der Aequivalentleitfähigkeit und ihres Grenzwertes kann nun weiterhin benutzt werden, um nach der Formel

$$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$$

den Dissoziationsgrad der Elektrolyte zu ermitteln. Es wurde schon oben darauf hingewiesen, daß dieser für einen gegebenen Elektrolyten sich mit

der Konzentration in der Weise ändert, daß er mit wachsender Verdünnung sich asymptotisch dem Werte 1 nähert. In einer wässerigen Lösung von Chlorkalium, die gemäß

$$KCl \rightleftarrows K^{\cdot} + Cl'$$

elektrolytisch dissoziiert ist, stehen die Molekeln des nicht dissoziierten Salzes mit den Ionen im Gleichgewicht. Bei gegebener Temperatur hängt die Lage des Gleichgewichtes ab von der Konzentration, mit steigender Konzentration verschiebt es sich nach der linken, mit steigender Verdünnung nach der rechten Seite.

Die Veränderung des Dissoziationsgleichgewichtes mit der Temperatur hängt ab von der Wärmetönung. Ist der Zerfall der Salzmolekeln in die Ionen ein exothermer Vorgang, so wird nach dem Gesetz vom kleinsten Zwange Temperaturerhöhung einen Rückgang der Dissoziation veranlassen. Nach den Versuchen von *Noyes* (40, 41) ist dies bei wässerigen Lösungen von vielen Salzen der Fall.

Um ein Bild zu geben von der Abhängigkeit der elektrolytischen Dissoziation von der Konzentration, sind in Tabelle VI nach Versuchen von *Kohlrausch* (42) das Aequivalentleitvermögen und der Dissoziationsgrad für verschieden konzentrierte Chlorkaliumlösungen zusammengestellt:

Tabelle VI.
Aequivalentleitvermögen und Dissoziationsgrad von Chlorkaliumlösungen bei 18° C.

Normalität der Lösung	Λ	γ	Normalität der Lösung	Λ	γ
1,0	98,2	0,748	0,005	124,6	0,950
0,5	102,3	0,780	0,001	127,6	0,973
0,1	111,9	0,853	0,0005	128,3	0,978
0,03	118,3	0,902	0,0001	129,5	0,987
0,01	122,5	0,934	$\frac{1}{\infty}$	131,2	1,000

Aus Tabelle VI ist zu entnehmen, daß das Chlorkalium schon in normaler Lösung stark dissoziiert ist, da rund 75 Proz. der Molekeln in die Ionen zerfallen sind.

Umfassende Untersuchungen haben ergeben, daß der Dissoziationsgrad je nach der Natur des gelösten Elektrolyten sehr verschieden sein kann, und man unterscheidet nach dem Umfange der Dissoziation starke, mittelstarke und schwache Elektrolyte. Zu den starken Elektrolyten, die sich ähnlich wie das Chlorkalium verhalten, gehören die Salze der Alkalien, des Ammoniums, des Silbers, der alkalischen Erden, ferner manche anorganische Säuren, wie HCl, HBr, HJ, HNO_3, $HClO_3$, H_2SO_4, außerdem unter den Basen die Hydroxyde der Alkalien und alkalischen Erden.

Die mittelstarken Elektrolyte sind hauptsächlich repräsentiert durch die Sulfate und Nitrate der zweiwertigen Schwermetalle, die in normaler

Lösung bis zu 20 Proz. dissoziiert sind. Ferner kann man zu diesen rechnen die Phosphorsäure, Flußsäure, Oxalsäure und einige andere organische Säuren.

Vertreter der schwachen Elektrolyte sind unter den Säuren H_2S, HCN, H_2CO_3, $CH_3\,CO_2H$, unter den Basen das Ammoniak.

Ferner hat sich ergeben, daß mehrbasische Säuren stufenweise dissoziieren, z. B.

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^{\cdot} + HSO_4{}'$$
$$HSO_4{}' \rightleftarrows H^{\cdot} + SO_4{}''$$

und zwar verläuft nur die erste Stufe der Dissoziation in beträchtlichem Umfange, während die zweite fast ganz zurücktritt.

Der Vorgang der elektrolytischen Dissoziation gehorcht, wie zuerst *Ostwald* gezeigt hat, ebenso, wie jedes andere chemische Gleichgewicht, dem Massenwirkungsgesetz. Wendet man dieses z. B. auf die Dissoziation des Ammoniumhydroxydes in wässeriger Lösung

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4{}^{\cdot} + OH'$$

an, indem man die Konzentration des Ammoniumhydroxydes mit c_2 bezeichnet, die einander gleichen Konzentrationen des $NH^{\cdot}_4$ und OH' mit c_1, so erhält man die Beziehung

$$\frac{c_1{}^2}{c_2} = K,$$

worin K die Gleichgewichtskonstante des Dissoziationsvorganges, die sog. Dissoziationskonstante bedeutet.

Bezeichnen wir mit γ den Dissoziationsgrad des Ammoniumhydroxydes, so ist von einem Grammäquivalent NH_4OH der Bruchteil γ dissoziiert und der Bruchteil $1-\gamma$ nicht in die Ionen zerfallen. War das Grammäquivalent in den Volumen von φ ccm gelöst, so beträgt die Konzentration des nicht dissoziierten Hydroxydes in Grammäquivalenten pro Liter $c_2 = \frac{1-\gamma}{\varphi}$, jene der Dissoziationsprodukte $c_1 = \frac{\gamma}{\varphi}$, so daß auch gilt:

$$\frac{c_1{}^2}{c_2} = \frac{\gamma^2}{\varphi\,(1-\gamma)} = K. \qquad (1)$$

Setzt man nun noch $\gamma = \frac{\varLambda}{\varLambda_\infty}$ in die Gleichung (1) ein, so erhält man

$$\frac{\varLambda^2}{\varLambda_\infty{}^2\,\varphi\left(1-\frac{\varLambda}{\varLambda_\infty}\right)} = \frac{\varLambda^2}{\varphi\,\varLambda_\infty\,(1-\varLambda)} = K. \qquad (2)$$

Die in den Gleichungen (1) und (2) ausgedrückte Gesetzmäßigkeit, die von *W. Ostwald* im Jahre 1888 aufgefunden wurde, besagt, daß sich für den Dissoziationszustand eines Elektrolyten eine Konstante, die sog. Dissoziationskonstante berechnen läßt, die, im Gegensatz zum Dissoziationsgrad, von der Verdünnung unabhängig ist. Man bezeichnet deshalb auch die Gesetzmäßigkeit als das Verdünnungsgesetz.

Die Formeln des Verdünnungsgesetzes sind von *Ostwald* und seinen Mitarbeitern bei einer großen Zahl von schwächer dissoziierten einbasischen organischen Säuren sowie an vielen Basen vom Typus des Ammoniaks geprüft. Dabei hat sich eine ausgezeichnete Uebereinstimmung ergeben. Die in Tabelle VII zusammengestellten bei 25 ° beim Ammoniak gewonnenen Messungsergebnisse belegen dies.

Tabelle VII.
Dissoziation des Ammoniumhydroxydes.

φ	Λ	100 γ	100 K
8	3,4	1,35	0,0023
16	4,8	1,88	0,0023
32	6,7	2,65	0,0023
64	9,5	3,76	0,0023
128	13,5	5,33	0,0023
256	19,0	7,54	0.0024
		Mittel:	0,0023

Während bei der Untersuchung der schwachen Elektrolyte eine exakte Gültigkeit des *Ostwald*'schen Verdünnungsgesetzes in sehr vielen Fällen erwiesen wurde, trifft dieses nicht mehr zu bei starken Elektrolyten, also vor allem bei den Lösungen der anorganischen Säuren, Basen und Salze in Wasser. Für diese auffallende Tatsache ist eine vollkommen einwandfreie Erklärung bis jetzt nicht gefunden. Zwar ist es möglich, in manchen Fällen empirische Formeln aufzustellen. So schlug *vant'Hoff* (43) vor, das Verhalten starker Elektrolyte darzustellen durch die Formel

$$\frac{\gamma^3}{(1-\gamma)^2\,v} = K,$$

während *Noyes* (44) die noch allgemeinere Formel

$$\frac{(c\,\gamma)^n}{c\,(1-\gamma)} = K$$

angewandt hat. In dieser bedeutet c die Konzentration des gelösten Elektrolyten. Da c und v durch die Beziehung

$$c = \frac{1}{v}$$

miteinander verknüpft sind, so stimmt die Formel von *Noyes* mit jener von *vant'Hoff* überein, wenn man n = 1,5 setzt. Man erhält dann

$$\frac{(c\,\gamma)^n}{c\,(1-\gamma)} = \frac{(c\,\gamma)^{1,5}}{c\,(1-\gamma)} = \frac{\gamma^{1,5}}{(1-\gamma)\sqrt{v}} = K$$

oder

$$\frac{\gamma^3}{(1-\gamma)^2\,v} = K.$$

Für n leitet *Noyes* aus seinen Versuchen Werte ab, die zwischen 1,43—1,56 liegen, so daß man sieht, daß die genaue Anpassung der Formel an die Versuchsdaten von *Noyes* durch die Wahl spezieller, nur wenig von 1,5 abweichender Werte der Potenzen der Konzentration erreicht wird. *Kendall* (45) hat auf Grund von Messungen an einigen mittelstarken organischen Säuren die Formel aufgestellt

$$\frac{\gamma^2}{(1-\gamma)\,v} = k + c\,\frac{1-\gamma}{\gamma}.$$

In dieser sind k und c Konstanten, deren Wert empirisch ermittelt werden muß. Die Formel gilt für mittelstarke und schwache Säuren. Für sehr schwache Elektrolyte wird c = o, d. h. die Formel geht in jene des *Ostwald*'schen Verdünnungsgesetzes über. Für sehr starke Elektrolyte wird hingegen k = o, d. h. es resultiert dann die *vant'Hoff*'sche Verdünnungsformel.

Endlich haben *Kraus* und *Bray* (46) den Vorschlag gemacht, die Beziehung zwischen Konzentration und Leitvermögen von Elektrolyten auszudrücken durch die Gleichung

$$\frac{(c\gamma)^2}{c\,(1-\gamma)} = K + D\,(c\,\gamma)^m$$

worin c die Konzentration, K, D und m Konstanten bedeuten. Die experimentelle Prüfung der Gleichung an den Lösungen zahlreicher Elektrolyte in Wasser und anderen dissoziierenden Lösungsmitteln zeigte, daß dieselbe sich sehr vielen Leitfähigkeitsdaten anpaßt, sie gilt auch für starke Elektrolyte, wenn man für $\varLambda_\infty$ die richtigen Werte einsetzt. Ist die Lösung hinreichend verdünnt, so kann in der Gleichung $(c\,\gamma)^m$ gegenüber K vernachlässigt werden, d. h. das *Ostwald*'sche Verdünnungsgesetz besitzt dann exakte Gültigkeit. Die Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz treten also nur in konzentrierteren Lösungen auf, sie sind dann, wie man sieht, eine Funktion der Ionenkonzentration.

Keyes und *Winninghoff* (47) haben die Leitfähigkeit von Lösungen von Natriumjodid und Ammoniumjodid in Isoamylalkohol, sowie von Natriumjodid in Propylalkohol in Verdünnungen von etwa 0,00005 bis 0,5 n gemessen. Dabei ergab sich, daß auch diese Messungsergebnisse durch die Gleichung von *Kraus* und *Bray* exakt dargestellt werden, während das Massenwirkungsgesetz nur bis zu einer Konzentration von 0,0004 n Gültigkeit besaß.

Aus den vorstehenden Erörterungen geht hervor, daß auch bei solchen Elektrolyten, die in konzentrierterer Lösung sich anormal verhalten, häufig bei hohen Verdünnungen die exakte Gültigkeit des *Ostwald*'schen Verdünnungsgesetzes nachgewiesen werden konnte. Dies trifft jedoch nur dann zu, wenn die richtigen Werte für $\varLambda_\infty$ eingesetzt werden. Auf die Bestimmung dieser Größe muß deshalb große Sorgfalt verwandt werden. Ohne auf die Methoden, nach denen $\varLambda_\infty$ ermittelt werden kann, näher einzugehen, sei hier nur auf die diesbezügliche Literatur verwiesen (48 bis 52, 406).

Nach neueren, insbesondere von *Drucker* (53) und seinen Mitarbeitern ausgeführten Untersuchungen, beruhen die Anomalien, die die starken Elektrolyte bei Anwendung des *Ostwald*'schen Verdünnungsgesetzes aufweisen, nicht darauf, daß auf diese das Massenwirkungsgesetz nicht anwendbar ist, vielmehr konnte der Nachweis geführt werden, daß in manchen Fällen Komplikationen des Dissoziationsvorganges, die einerseits bei mehrwertigen Elektrolyten durch stufenweise Dissoziation, andererseits auch bei einwertigen Elektrolyten durch Bildung von Ionenhydraten und komplexen Ionen veranlaßt werden, die Ursache für die Abweichungen vom Verdünnungsgesetz sind.

Da diese Nebenreaktionen in ihrem Umfange von der Konzentration des Elektrolyten abhängig sind, so wird die Anwendbarkeit des Verdünnungsgesetzes auf starke Elektrolyte durch die Konzentration stark beeinflußt. Nach *Drucker* hat man drei Konzentrationsgebiete zu unterscheiden: Erstens die sehr verdünnten Lösungen bis zu 0,01 Mol pro Liter, für welche Anomalien einwandfrei nicht nachgewiesen werden konnten, zweitens die mäßig konzentrierten Lösungen zwischen 0,01—0,1 molar, für die das Verdünnungsgesetz nur dann gilt, wenn man der Stufendissoziation, Komplexbildung und Ionenhydratation Rechnung trägt und drittens die konzentrierten Lösungen, auf welche naturgemäß die Gesetze der verdünnten Lösungen keine Anwendung finden können.

Nach der bisher erörterten klassischen Dissoziationstheorie wird angenommen, daß ein Elektrolyt in wässeriger Lösung zum Teil in seine Ionen dissoziiert ist, daß die Ionen mit den nicht dissoziierten Molekeln im Gleichgewicht stehen, und daß dieses Gleichgewicht dem Massenwirkungsgesetz gehorcht. Die oben besprochene Tatsache, daß bei den starken Elektrolyten das Massenwirkungsgesetz nur in ganz bestimmten, ziemlich engbegrenzten Konzentrationsgebieten Gültigkeit besitzt, und mancherlei andere Unstimmigkeiten, die sich bei der experimentellen Prüfung herausstellten, haben in neuester Zeit zu der Hypothese geführt, daß die elektrolytische Dissoziation der starken Elektrolyte eine vollständige sei, und daß die Abhängigkeit der Dissoziation von der Konzentration, wie sie z. B. durch Bestimmung der Leitfähigkeit angezeigt wird, nur vorgetäuscht sei, indem zwischen den Ionen wirksame Kräfte dieselben als nicht dissoziierte Molekeln erscheinen lassen. Die Annahme findet eine wichtige Stütze in der röntgenographischen Untersuchung der Kristalle, durch welche experimentell festgestellt wurde, daß bei manchen Salzen die Kristallgitter nicht aus den Molekeln des Salzes, sondern aus dessen Ionen gebildet werden (407). Sind schon die festen Salze vollständig dissoziiert, so liegt kein Grund zu der Annahme vor, daß bei ihrem Uebergang in den gelösten Zustand eine Wiedervereinigung zu nicht dissoziierten Molekeln eintritt (408), und es erscheint deshalb die Hypothese der vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte recht plausibel.

Die zwischen den Ionen wirksame Kraft, die die teilweise Dissoziation vortäuscht, ist ihre gegenseitige elektrostatische Anziehung. Diese bewirkt, wie *Milner* (409) nachwies, daß der osmotische Druck starker

Elektrolyte nicht der Konzentration proportional, sondern langsamer zunimmt. Es wurde dann neben anderen besonders von *Bjerrum* (410, 411) und von *Ghosh* (412) die Hypothese von der vollständigen Dissoziation der starken Elektrolyte und der Wirksamkeit elektrischer Kräfte zwischen den Ionen weiter ausgebaut und gezeigt, daß das Verhalten der starken Elektrolyte mit den aus der Hypothese gezogenen theoretischen Schlüssen im Einklang ist. Der Weg, der hier zur Aufklärung der Anomalie der starken Elektrolyte eingeschlagen wurde, ist prinzipiell der gleiche, den *van der Waals* zur Beseitigung der Unstimmigkeiten bei den Gasgesetzen beschritten hat. Während dort die Berücksichtigung der Kohäsionskraft der Molekeln die Abweichungen vom experimentellen Befund beseitigte, ist es hier die Annahme der elektrostatischen Anziehungskraft der Ionen [1]).

KAPITEL III.

Die Gewinnung elektrischer Energie in galvanischen Elementen.

1. Die Theorie der galvanischen Elemente.

Ein galvanisches Element ist ein Apparat, in dem durch chemische Prozesse elektrische Energie erzeugt wird. Als Beispiel betrachten wir den von *Daniell* angegebenen Typus eines solchen, der in Fig. 3 schematisch dargestellt ist.

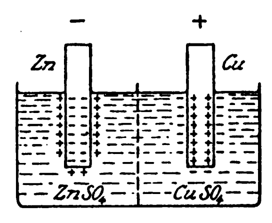


Fig. 3

In einem, durch ein poröses Diaphragma unterteilten Glasgefäß befindet sich in dem einen Abteil Zinksulfatlösung und ein Zinkstreifen, in dem anderen Kupfersulfatlösung und ein Kupferstreifen. Verbindet man das Kupfer mit dem Zink durch einen äußeren Schließungskreis, so fließt in diesem ein Strom vom Kupfer zum Zink. Es ist also das Kupfer der positive, das Zink der negative Pol des *Daniell*elementes. Untersucht man, nachdem eine Zeitlang Strom dem Element entnommen war, die Elektroden

---

[1]) Eine zusammenfassende Darstellung der neuen Theorie und ausführliches Literaturverzeichnis gibt Ebert, Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik **18**, 134 (1921); vgl. auch Nernst, Theoretische Chemie, 8.—10. Aufl. (1921), 612.

und die Lösungen, so ergibt sich, daß die Zinkelektrode an Gewicht ab-, und die Kupferelektrode an Gewicht zugenommen hat; gleichzeitig ist die Zinksulfatlösung konzentrierter, die Kupfersulfatlösung verdünnter geworden. Es ist also bei der Stromlieferung Zink in Lösung gegangen, während sich Kupfer abgeschieden hat. Die aufgelöste Menge Zink ist der abgeschiedenen Menge Kupfer äquivalent. Der chemische Vorgang, welcher im *Daniell*element Strom liefert, kann also dargestellt werden durch die Gleichung

$$Zn + CuSO_4 \longrightarrow Cu + ZnSO_4.$$

Vergleicht man die bei der Stromlieferung umgesetzten Mengen der Metalle mit den erzeugten Strommengen, so ergibt sich, daß die Auflösung von einem Grammäquivalent Zink und die Abscheidung von einem Grammäquivalent Kupfer die Elektrizitätsmenge von 96494 Coulomb liefert, d. h. also, das *Faraday*'sche Gesetz gilt, ebenso wie für die Elektrolyse, auch für die Erzeugung elektrischer Energie in galvanischen Elementen.

a) Die Bestimmung der elektromotorischen Kraft.

Ein galvanisches Element ist charakterisiert durch seine elektromotorische Kraft (EMK) und durch seine Kapazität. Unter der Kapazität verstehen wir das Maximum der Strommenge, die das Element zu liefern imstande ist. Diese hängt ab von der „aktiven Masse“ der bei der Stromlieferung chemisch umzusetzenden Stoffe, im Falle des *Daniell*elementes also von der Menge des Zinks und des Kupfersulfates, die sich miteinander umsetzen können.

Die EMK eines Elementes ist das Maximum der Spannung, das an den Polen des Elementes auftreten kann. Dieses wird dann gemessen, wenn im äußeren Stromkreis die Stromstärke Null herrscht, wenn also dem Element kein Strom entnommen wird.

Zur Bestimmung elektromotorischer Kräfte bedient man sich bei elektrochemischen Arbeiten häufig des *Poggendorf*'schen Kompensationsverfahrens in der von *W. Ostwald* angegebenen Anordnung.

Bei dieser dient als Nullinstrument das Kapillarelektrometer, das in Fig. 4 abgebildet ist. Das Kugelrohr a, in dessen Kugel eine Stromzuleitung eingeschmolzen ist, die mit Quecksilber bedeckt ist, steht mit dem Rohr b durch die Kapillare k in Verbindung. In das Rohr b wird Quecksilber eingefüllt, das die Kapillare k zum Teil erfüllt. Die leitende Verbindung zwischen dem Quecksilbermeniskus in der Kapillare und der Stromzuführung in a erfolgt durch verdünnte Schwefelsäure. Das Quecksilber in b ist ebenfalls mit einer Stromzufuhr versehen. Die Verwendung des Kapillarelektrometers als Nullinstrument beruht darauf, daß die Oberflächenspannung des Quecksilbers durch die Zufuhr positiver oder negativer Ladungen geändert wird. Geht also durch das Elektrometer Strom hindurch, so tritt eine Verschiebung des Quecksilbermeniskus in der Kapillare ein, und zwar je nach der Richtung des Stromes nach oben oder unten.

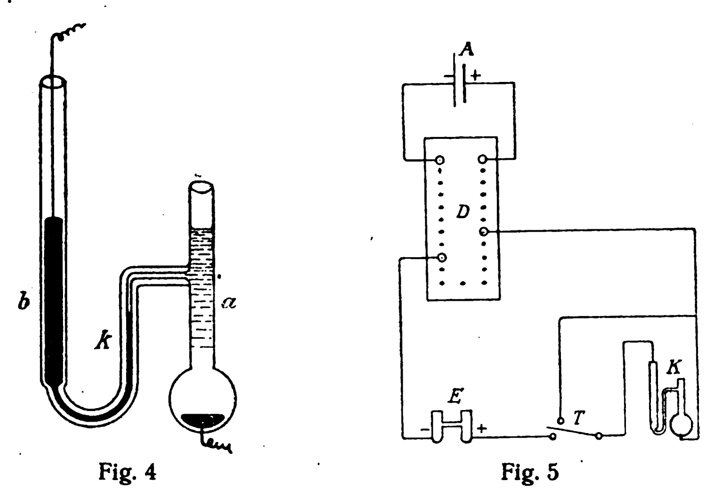


Fig. 4 Fig. 5

Die Meßanordnung nach *Ostwald* ist in Fig. 5 skizziert.

Der Gefällsdraht des *Poggendorf*'schen Kompensationsverfahrens ist durch den Dekadenrheostaten D ersetzt, der mit einem Gesamtwiderstand von 1000 Ohm den Akkumulator A kurzschließt. Von diesem kann, wenn die EMK des Elementes E bestimmt werden soll, der zur Kompensation erforderliche Widerstand abgezweigt werden. Das Schließen des Stromkreises des zu messenden Elementes geschieht durch den Taster T, der für gewöhnlich das Kapillarelektrometer kurzschließt.

Ist der zur Kompensierung des Elementes E erforderliche Widerstand W_1 ermittelt, so schaltet man an Stelle von E ein Normalelement ein und bestimmt für dieses den kompensierenden Widerstand W_2. Bezeichnet man die bekannte EMK des Normalelementes mit E_1, die unbekannte des Elementes E mit x, so gilt

$$x : E_1 = W_1 : W_2.$$

Normalelemente sind solche Elemente, die, nach bestimmten Vorschriften aufgebaut, eine bestimmte EMK besitzen, so daß sie als Spannungsnormale benutzt werden können. Für solche Zwecke wird am meisten das von *Weston* vorgeschlagene Kadmiumnormalelement verwendet, dem man zweckmäßig folgende Anordnung gibt (siehe Fig. 6).

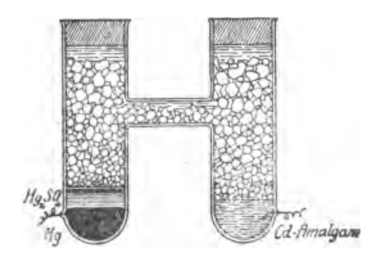


Fig. 6

Das H-förmige Glasgefäß, in dessen Boden auf beiden Seiten ein Platindraht als Stromzuführung eingeschmolzen ist, enthält als positiven Pol im linken Schenkel eine Schicht reinen Quecksilbers, als negativen Pol im rechten Schenkel eine solche aus Kadmiumamalgam mit einem Gehalt von 12,5 Proz. Cd. Der positive Quecksilberpol ist mit einer Paste bedeckt, die durch Zusammenreiben von Merkurosulfat mit etwas Quecksilber und gesättigter Kadmiumsulfatlösung erhalten wurde. Darauf wird der im Rohr verbleibende freie Raum mit Kadmiumsulfatkristallen ($CdSO_4 + 8/3\,H_2O$) und mit gesättigter Kadmiumsulfatlösung beschickt und die beiden Schenkel luftdicht verschlossen. Die EMK des auf diese Weise hergestellten Normalelementes beträgt

$$1{,}0183 + 0{,}00004\,(20^0 - t^0)\ \text{Volt}.$$

b) Der elektrolytische Lösungsdruck.

Nach den Erörterungen des vorletzten Abschnittes ließ sich der chemische Vorgang bei der Stromlieferung im *Daniell*element darstellen durch die Reaktionsgleichung

$$Zn + CuSO_4 \longrightarrow Cu + ZnSO_4.$$

Zerlegen wir diese Gleichung in die Einzelvorgänge, so geht die Zinkelektrode in Lösung gemäß

$$Zn \longrightarrow Zn^{\cdot\cdot} + 2\ominus,$$

während an der Kupferelektrode Kupfer abgeschieden wird nach

$$Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu + 2\oplus.$$

Die gleichzeitig mit den chemischen Vorgängen an den Elektroden auftretenden freien elektrischen Ladungen neutralisieren sich gegenseitig, falls die beiden Pole des Elementes durch einen äußeren Schließungskreis verbunden sind, und auf diese Weise kommt der elektrische Strom zustande.

Die Ursache für die vom Element geleistete Stromlieferung hat man also darin zu erblicken, daß in der beschriebenen Anordnung das Zink freiwillig in den Ionenzustand übergeht und das Kupfer diesen verläßt. Das Zink folgt dabei der Wirkung einer Kraft, die ihm innewohnt und die wir mit *Nernst* als den elektrolytischen Lösungsdruck des Metalles bezeichnen. Der elektrolytische Lösungsdruck verleiht dem Zink, das in die Lösung eines seiner Salze taucht, das Bestreben, in diese Lösung Zinkionen hineinzusenden. Man kann das Verhalten einer Zinkelektrode gegenüber einer Zinksulfatlösung vergleichen mit dem Verhalten des kristallisierten Zinksulfates gegenüber seiner gesättigten wässerigen Lösung. Bringen wir bei einer bestimmten Temperatur Zinksulfat mit Wasser zusammen, so geht das Salz solange in Lösung, bis die Sättigungskonzentration erreicht ist, d. h. bis sich das Gleichgewicht zwischen dem als Bodenkörper in der Lösung befindlichen festen Zinksulfat und den gelösten Molekeln eingestellt hat. Das Inlösunggehen des Zinksulfates denken wir uns zustandekommend durch die Wirkung eines dem Zinksulfat eigentümlichen Lösungsdruckes. Andererseits üben die gelösten

Zinksulfatmolekeln bzw. deren Ionen einen osmotischen Druck aus, dessen Größe mit der Konzentration wächst. Der osmotische Druck hat das Bestreben, die Lösung zu verdünnen, d. h. das gelöste Zinksulfat wieder zur Kristallisation zu bringen. Es wirkt also der osmotische Druck des gelösten Zinksulfates dem Lösungsdruck der Kristalle entgegen. In einer untersättigten Lösung ist der erstere kleiner als der letztere, in einer gesättigten Lösung sind beide einander gleich, und in einer übersättigten Lösung überwiegt der osmotische Druck den Lösungsdruck. Fassen wir das Gleichgewicht zwischen dem Salz und seiner gesättigten Lösung als ein kinetisches auf, so können wir sagen: In einer untersättigten Lösung werden in der Zeiteinheit unter der Wirkung des Lösungsdruckes mehr Molekeln in Lösung gehen als unter der Wirkung des osmotischen Druckes kristallisieren. In einer gesättigten Lösung wird die Zahl der in Lösung gehenden Molekeln gleich der der kristallisierenden sein und in einer übersättigten Lösung werden mehr Molekeln kristallisieren als aufgelöst werden.

Ebenso wie dem Lösungsdruck des Zinksulfates gegenüber seiner wässerigen Lösung der osmotische Druck des gelösten Salzes entgegenwirkt, wird auch der osmotische Druck der Zinkionen in einer Zinksulfatlösung dem elektrolytischen Lösungsdruck des in diese eingetauchten Zinks entgegenwirken, indem er bestrebt ist, die Zinkionen wieder zur Abscheidung zu bringen.

Es besteht jedoch ein prinzipieller Unterschied zwischen dem Gleichgewicht des Zinksulfates gegenüber seiner Lösung und dem des Zinks gegenüber einer Zinksulfatlösung. Während nämlich beim Auflösen des Zinksulfates beide Arten von Ionen, die positiven $Zn^{\cdot\cdot}$ und die negativen SO_4'', in Lösung gehen, sendet eine Zinkelektrode nur die positiven Zinkionen in Lösung und lädt sich dabei selbst negativ. Es wird also die Lösung in unmittelbarer Nähe der Elektrode eine positive Ladung annehmen, die durch die negative Ladung der Zinkelektrode elektrostatisch angezogen wird, so daß die gebildeten Zinkionen nicht in die weitere Umgebung der Elektrode diffundieren können. Vielmehr bildet sich an der Grenzfläche Metall-Lösung eine elektrische Doppelschicht (siehe Fig. 3), ähnlich der eines geladenen Kondensators, in der das Metall negativ, die Lösung positiv geladen ist. Die elektrische Anziehungskraft der Doppelschicht verhindert also das Zink, weiter Zinkionen in die Lösung zu senden, indem sie der Druckdifferenz zwischen dem elektrolytischen Lösungsdruck und dem osmotischen Druck das Gleichgewicht hält.

Die Mengen Zink, die von einer in eine Zinksulfatlösung tauchenden Zinkelektrode in Lösung gesandt werden, sind daher unmeßbar klein; immerhin genügen sie, um der Zinkelektrode eine negative Ladung zu erteilen, so daß diese gegenüber der Lösung eine Spannungsdifferenz aufweist, deren Größe nach den vorstehenden Erörterungen durch die Differenz zwischen dem elektrolytischen Lösungsdruck des Metalles und dem osmotischen Druck der Metallionen bestimmt wird. Diese Spannungsdifferenz bezeichnen wir als das Potential des Metalles gegen seine Lösung.

Es kommt also das negative Potential der Zinkelektrode gegenüber der Zinksulfatlösung dadurch zustande, daß der elektrolytische Lösungsdruck des Zinks größer ist als der osmotische Druck seiner Ionen.

Wir können uns nun weiterhin denken, daß bei einem Metall, das in die Lösung eines seiner Salze taucht, der osmotische Druck der Metallionen größer ist, als der elektrolytische Lösungsdruck des Metalles. Dieser Fall, der z. B. bei Kupfer, das in eine Kuprisulfatlösung taucht, vorliegt, wäre zu vergleichen mit dem oben erörterten der übersättigten Lösung eines Salzes. Es werden sich daher aus einer Kuprisulfatlösung auf einer Kupferelektrode Kupferionen als elementares Kupfer abscheiden und gleichzeitig die Elektrode positiv laden, während die in der Lösung verbleibenden SO_4-Ionen der unmittelbaren Umgebung der Elektrode eine negative Ladung erteilen. Es tritt wiederum eine elektrische Doppelschicht (siehe Fig. 3) auf, die die weitere Abscheidung der Kupferionen verhindert, und die Kupferelektrode wird gegenüber der Lösung ein positives Potential annehmen.

Endlich ist noch der Fall möglich, daß bei einem Metall, das in die Lösung eines seiner Salze taucht, der elektrolytische Lösungsdruck gleich dem osmotischen Druck der Metallionen ist. Dann wird weder ein Inlösunggehen des Metalles noch eine Abscheidung von Ionen möglich sein, das Metall wird gegenüber seiner Lösung das Potential Null besitzen.

Nach dem Vorstehenden nehmen sowohl Kupfer wie Zink, wenn sie in die Normallösungen ihrer Sulfate tauchen, ein bestimmtes Potential an, dessen Wert durch die elektrolytischen Lösungsdrucke der Metalle und die osmotischen Drucke ihrer Ionen bestimmt wird. Bezeichnen wir das positive Potential des Kupfers gegen seine normale Sulfatlösung mit $+\varepsilon_1$, und das des Zinks gegen n-$ZnSO_4$, das negativ ist, mit $-\varepsilon_2$, so wird die Differenz der beiden Potentiale die EMK des aus den beiden Metallen und ihren Lösungen zusammengesetzten *Daniell*elementes ergeben. Bauen wir dieses z. B. in der in Fig. 3 angegebenen Weise auf, indem wir die Lösungen der Sulfate durch eine poröse Scheidewand voneinander trennen, so ist die EMK des Elementes gegeben durch die Differenz der beiden Potentiale ε_1 und ε_2, also

$$\text{EMK} = \varepsilon_1 - (-\varepsilon_2) = \varepsilon_1 + \varepsilon_2.$$

c) Aenderung der Gesamtenergie und maximale Arbeit bei galvanischen Elementen.

Den chemischen Vorgang, welcher die Stromlieferung im *Daniell*element bewirkt, konnten wir ausdrücken durch die Gleichung

$$Zn + CuSO_4 \longrightarrow Cu + ZnSO_4.$$

Damit diese Reaktion Strom liefert, ist es erforderlich, die miteinander reagierenden Komponenten der Reaktionsgleichung räumlich voneinander zu trennen und dafür zu sorgen, daß alle Reaktionsteilnehmer leitend miteinander verbunden sind. In der schematischen Zeichnung der Fig. 3 besteht diese Verbindung einerseits durch das poröse Diaphragma, andererseits kann man sie durch einen äußeren Schließungskreis bewirken.

Trennen wir die Reaktionsteilnehmer nicht räumlich voneinander, sondern verfahren wir so, daß wir in eine Kupfersulfatlösung einen Zinkstab eintauchen, so findet die chemische Reaktion ebenfalls im Sinne der obigen Gleichung statt, indem das Zink in Lösung geht und gleichzeitig auf dem Zink Kupfer sich abscheidet. Elektrische Energie tritt bei dieser Anordnung der Reaktion nicht auf, dagegen ist der chemische Vorgang von einer Wärmetönung begleitet. Messen wir diese Wärmetönung, indem wir nach der obigen Gleichung ein Grammatom Zink mit einem Mol Kupfersulfat sich z. B. bei 0^0 in einem Kalorimeter umsetzen lassen, so ist die gemessene Wärmetönung Q äquivalent der Abnahme der Gesamtenergie des chemischen Systems. Diese ist im vorliegenden Falle gegeben durch die Differenz der Bildungswärmen von Zinksulfat und Kupfersulfat. Arbeiten wir in den Konzentrationen $CuSO_4 + 100\,H_2O$ und $ZnSO_4 + 100\,H_2O$ bei 0^0, so ist Q für ein Mol der umgesetzten Stoffe gleich 50110 cal.

Diese Wärmetönung tritt nicht auf, wenn man die gleiche Reaktion unter Stromlieferung sich im *Daniell*element vollziehen läßt. Es lag deshalb nahe, den Schluß zu ziehen, daß die der Wärmetönung Q entsprechende Abnahme der Gesamtenergie des Systems bei der Durchführung der Reaktion im galvanischen Element in Form von elektrischer Energie gewonnen würde. Bezeichnet man die EMK des *Daniell*elementes mit E, so ist die bei der Auflösung von einem Grammatom Zink und bei der Abscheidung von einem Grammatom Kupfer auftretende elektrische Energie gegeben durch das Produkt aus der Elektrizitätsmenge 2 . 96500 Coulomb mit der EMK E, also gleich 2 . 96500 . E Volt . Coulomb. Dieser Energiebetrag sollte, nach der obigen, zuerst von *Thomson* gemachten Annahme, der Wärmetönung des chemischen Vorgangs äquivalent sein, so daß man unter Berücksichtigung des elektrischen Wärmeäquivalentes

$$0{,}239 \text{ cal.} = 1 \text{ Volt} \,.\, 1 \text{ Coulomb}$$

schreiben könnte für den Fall des *Daniell*elementes

$$50110 = 0{,}239 \,.\, 2 \,.\, 96500 \,.\, E$$

$$E = \frac{50110}{0{,}239 \,.\, 2 \,.\, 96500} = 1{,}0863 \text{ Volt.}$$

Wäre die Annahme *Thomson's*, daß die Wärmetönung eines chemischen Vorganges äquivalent sei der bei der Durchführung des Vorgangs im Element gewinnbaren elektrischen Energie, richtig, so wäre man, wie aus vorstehender Rechnung hervorgeht, in der Lage, in einfacher Weise die EMK eines galvanischen Elementes aus der Wärmetönung seiner chemischen Reaktion zu bestimmen. Obgleich nun derartige Rechnungen beim *Daniell*element und auch in manchen anderen Fällen annähernd richtige Ergebnisse liefern, so hat sich doch bei näherer Prüfung herausgestellt, daß die Annahme *Thomson's* nicht richtig ist. *Helmholtz* hat gezeigt, daß der Anteil der Gesamtenergie eines chemischen Systems, der in elektrische Energie verwandelbar ist, und den man als die freie Energie bezeichnet, im allgemeinen nicht der Wärmetönung des chemischen Vorgangs äquivalent ist. Es sind also die durch die Wärmetönung

gemessene Gesamtabnahme der Energie eines arbeitleistenden chemischen Systems und die Abnahme der freien Energie des Systems, die man mit A bezeichnet, nicht miteinander identisch, die Gleichung $Q = A$ entspricht nicht den tatsächlichen Verhältnissen. Vielmehr gilt die Beziehung

$$Q = A + q \tag{1}$$

in der q ebenfalls eine Wärmetönung bedeutet, deren Vorzeichen sowohl positiv wie negativ sein kann. Hat q einen positiven Wert, so ist die frei verwandelbare Energie A, die man auch als die maximal gewinnbare Arbeit bezeichnet, kleiner als Q, d. h. es wird bei der Erzeugung elektrischer Energie im Element gleichzeitig Wärme produziert. Ist dagegen q negativ, so ist A größer als Q, d. h. es wird im galvanischen Element Wärme gebunden, das Element arbeitet unter Abkühlung bzw. bei Temperaturausgleich mit der Umgebung wird die Wärme der Umgebung in elektrische Energie verwandelt.

Damit ein Element den Maximalbetrag der elektrischen Arbeit leisten kann, ist es erforderlich, daß es umkehrbar arbeitet, d. h. es muß so eingerichtet sein, daß durch einen in entgegengesetzter Richtung durch das Element gehenden Strom der stromliefernde Vorgang selbst vollständig rückgängig gemacht wird. Dies ist z. B. beim *Daniell*element der Fall. Lassen wir einen Strom an der Kupferelektrode ein- und an der Zinkelektrode austreten, so geht das bei der Stromlieferung abgeschiedene Kupfer wieder in Lösung, und das gelöste Zink scheidet sich wieder ab. Wir haben es also mit einem umkehrbaren oder reversiblen Vorgang zu tun. Der Typus eines nicht umkehrbaren oder irreversiblen Elementes ist z. B. das *Bunsen*element (s. S. 63), bei dem die negative Zinkelektrode in verdünnte Schwefelsäure taucht. Bei Stromentnahme geht Zink als Zinksulfat in Lösung, während am positiven Pol die Salpetersäure reduziert wird. Schickt man nach der Stromentnahme in umgekehrter Richtung durch das Element einen Strom, so wird am negativen Pol nicht Zink abgeschieden, sondern Wasserstoff entwickelt. Der stromliefernde Vorgang ist also nicht umkehrbar.

Haben wir es mit umkehrbarer Stromlieferung in einem galvanischen Element zu tun, so gilt, wie *Gibbs* und *Helmholtz* abgeleitet haben, für die Beziehung zwischen der maximalen Arbeit A und der Wärmetönung Q die Gleichung

$$A = Q + T\,\frac{dA}{dT}, \tag{2}$$

worin mit T die absolute Temperatur bezeichnet ist. Bei der Anwendung der Gleichung auf die galvanische Stromerzeugung im *Daniell*-Element haben wir also zu schreiben, da nach den vorhergehenden Erörterungen

$$A = 0{,}239 \,.\, 2 \,.\, 96500 \,.\, E$$

ist,

$$0{,}239 \,.\, 2 \,.\, 96500 \,.\, E = Q + T\,\frac{0{,}239 \,.\, 2 \,.\, 96500\; dE}{dT} \tag{3}$$

oder allgemein, wenn ein Mol eines n-wertigen Stoffes sich in einem galvanischen Element umsetzt

$$0{,}239 \,.\, n \,.\, 96500 \,.\, E = Q + T \frac{0{,}239 \,.\, n \,.\, 96500 \, dE}{dT} \qquad (4)$$

$$E = \frac{Q}{23063 \,.\, n} + T \frac{dE}{dT}. \qquad (5)$$

Aus Gleichung (4) geht hervor, daß die Wärmetönung q, die nach Gleichung (1) bei der Stromlieferung im galvanischen Element auftritt, bestimmt ist durch das Produkt der absoluten Temperatur mit dem Temperaturkoeffizienten der EMK des Elementes, d. h. die *Thomson*'sche Beziehung

$$Q = A$$

ist dann richtig, wenn die EMK eines galvanischen Elementes sich mit der Temperatur nicht ändert.

Die experimentelle Bestätigung der *Gibbs-Helmholtz*'schen Gleichung ist von *Jahn* (68), und *Bugarsky* (69) erbracht worden. In Tabelle VIII sind die Resultate dieser Forscher zusammengestellt. Die Werte für das *Daniell*-Element sind der Untersuchung von *Cohen, Chattaway*, und *Tombrock* (70) entnommen.

Tabelle VIII.

Bezeichnung des Elementes	E in Volt bei 0°	A = 0,239 . E . n . F in cal.	Q gemessen cal.	$\frac{dE}{dT}$ Volt/Grad	Wärmetönung des Elementes berechnet aus $\frac{dE}{dT}$	Wärmetönung des Elementes berechnet aus Q − 0,239 . E . n . F
$Zn/ZnSO_4$ / gesättigt . . . } $Cu/CuSO_4$ / gesättigt . . . }	1,0934 (15°)	50400	55200	−4,3 . 10⁻⁴	+ 5690	+ 4800
$Cu/Cu(C_2H_3O_2)_2$ aq. . . . } $Pb/Pb(C_2H_3O_2)_2 + 100\,H_2O$ }	0,4764	21960	16520	+3,85 . 10⁻⁴	− 4840	− 5440
$Ag/AgCl$ . . . . } $Zn/ZnCl_2 + 50\,H_2O$ . . . }	1,0171	46900	49080	−2,1 . 10⁻⁴	+ 2640	+ 2190
$Hg/Hg_2Cl_2 + 0{,}1$ n-KCl . . } $Hg/Hg_2O + 0{,}01$ n-KOH . }	0,1483	7570	− 3280	+8,37 . 10⁻⁴	−11280	−10850

Aus Tabelle VIII ist ersichtlich, daß in allen Fällen die beobachteten Wärmetönungen der chemischen Reaktion, die in der vierten Spalte aufgeführt sind, von den in der dritten Kolumne verzeichneten Werten für

$$A = 0{,}239 \,.\, E \,.\, n \,.\, F$$

verschieden sind, die letzteren sind entweder größer oder kleiner als die ersteren. Besonders bemerkenswert sind die Zahlenwerte der an vierter Stelle aufgeführten galvanischen Kette

$$Hg/Hg_2Cl_2,\ KCl\text{-Lösung}/KOH\text{-Lösung},\ Hg_2O/Hg,$$

die ein Konzentrationselement ist (s. S. 50), dessen Wirksamkeit auf der verschiedenen Löslichkeit von Hg_2Cl_2 und Hg_2O beruht. Der diesem Element zugrunde liegende chemische Vorgang hat eine negative Wärme-

tönung und liefert trotzdem ein galvanisches Element, das, wie aus den beiden letzten Spalten der Tabelle hervorgeht, unter stark negativer Wärmetönung, d. h. unter Abkühlung arbeitet.

d) Berechnung von Einzelpotentialen nach der Formel von *Nernst*.

Die Erörterungen des vorletzten Abschnittes hatten zu dem Ergebnis geführt, daß das Potential einer Zinkelektrode gegenüber einer Zinksulfatlösung dadurch zustande kommt, daß das Zink infolge des elektrolytischen Lösungsdruckes in Lösung zu gehen bestrebt ist, wobei es die entgegengerichtete Kraft des osmotischen Druckes der Ionen zu überwinden hat. Der Unterschied zwischen dem elektrolytischen Lösungsdruck des Metalles und dem osmotischen Druck seiner Ionen bestimmt somit die Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung, und es ist die weitere Aufgabe, die quantitativen Beziehungen zwischen den genannten Faktoren und der Potentialdifferenz Metall/Lösung zu ermitteln. Dies ist, wie *Nernst* gezeigt hat, möglich durch Ermittlung des maximalen Arbeitsbetrages, der gewonnen werden kann, wenn z. B. ein Grammatom Zink im *Daniell*-Element umkehrbar und bei konstanter Temperatur in den Ionenzustand übergeführt wird. Dabei geht das Zink von dem höheren Niveau des elektrolytischen Lösungsdruckes auf das niedere Niveau des osmotischen Druckes herunter. Die dabei gewinnbare maximale Arbeit kann man vergleichen mit derjenigen Ausdehnungsarbeit A, die maximal geleistet wird, wenn ein Mol eines idealen Gases sich isotherm und reversibel vom Volumen v_1 auf das Volumen v_2 ausdehnt. Diese ist gegeben durch den Ausdruck

$$A = RT \ln \frac{v_2}{v_1} \tag{1}$$

bzw. da nach dem *Boyle-Mariotte*'schen Gesetz die Beziehung besteht

$$v_2 : v_1 = p_1 : p_2,$$

durch

$$A = RT \ln \frac{p_1}{p_2}, \tag{2}$$

worin R die Gaskonstante bedeutet. Wenden wir die Gleichung (2) auf den vorliegenden Fall an, indem wir den elektrolytischen Lösungsdruck des Zinks mit P, den osmotischen Druck der Zinkionen in der mit dem Metall in Berührung stehenden Lösung mit p bezeichnen, so erhalten wir

$$A = RT \ln \frac{P}{p}. \tag{3}$$

Die durch Gleichung (3) gegebene, beim Uebergang von einem Grammatom Zink in den Ionenzustand gewinnbare elektrische Arbeit A ist anderseits gleich dem Produkt aus dem Potentialgefälle ε, das das Metall gegen seine Lösung zeigt, multipliziert mit der Elektrizitätsmenge 2.96500 oder 2F Coulomb, so daß wir schreiben können

$$A = 2 \,.\, 96500 \,.\, \varepsilon = RT \ln \frac{P}{p}$$

oder allgemeiner für ein n-wertiges Metall

$$n \,.\, F \,.\, \varepsilon = RT \ln \frac{P}{p}$$

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}. \qquad (4)$$

Um diese Gleichung rechnerisch verwertbar zu machen, haben wir für R seinen Wert in elektrischem Maß einzusetzen

R = 8,316 Volt. Coulomb

und durch Division mit 0,4343 von den natürlichen zu den *Brigg*'schen Logarithmen überzugehen, so daß wir erhalten

$$\varepsilon = \frac{8{,}316 \,.\, T}{0{,}4343 \,.\, n \,.\, 96500} \,.\, \log \frac{P}{p} \text{ Volt}$$

$$\varepsilon = \frac{0{,}000198 \,.\, T}{n} \log \frac{P}{p} \text{ Volt.}$$

Setzen wir für T die Zimmertemperatur, also $T = 273 + 18^\circ$, so erhalten wir

$$\varepsilon = \frac{0{,}0577}{n} \log \frac{P}{p} \text{ Volt.}$$

Die vorstehende von *Nernst* abgeleitete Gleichung gibt an, in welcher Weise das Potential einer Metallelektrode, die in die Lösung eines ihrer Salze taucht, vom osmotischen Druck der Metallionen abhängig ist. Ist, wie z. B. beim Zink, der elektrolytische Lösungsdruck größer als der osmotische Druck der Metallionen, so ist das Potential ε_1 negativ, also

$$\varepsilon_1 = - \frac{0{,}0577}{n} \log \frac{P}{p} \text{ Volt.}$$

Ist dagegen, wie z. B. beim Kupfer in Sulfatlösung, der elektrolytische Lösungsdruck P_1 des Metalles kleiner als der osmotische Druck der Ionen p_1, so ist das Potential ε_2 positiv, also

$$\varepsilon_2 = + \frac{0{,}0577}{n} \log \frac{P_1}{p_1} \text{ Volt.}$$

e) Experimentelle Bestimmung von Einzelpotentialen.

Die EMK des *Daniell*-Elementes setzt sich, wenn man von der geringen Potentialdifferenz absieht, die an der Berührungsfläche der beiden Lösungen auftritt (siehe den Abschnitt Flüssigkeitsketten S. 47), zusammen aus der Differenz der beiden Einzelpotentiale von Kupfer und Zink gegenüber ihren Lösungen, also

$$\text{EMK} = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \frac{0{,}0577}{2} \log \frac{P_1}{p_1} - \left(- \frac{0{,}0577}{2} \log \frac{P}{p}\right)$$
$$= \frac{0{,}0577}{2} \log \frac{P_1}{p_1} + \frac{0{,}0577}{2} \log \frac{P}{p}.$$

Es handelt sich nun weiter um die Aufgabe, die Einzelpotentiale, z. B. $Cu/n\,CuSO_4$ und $Zn/n\,ZnSO_4$, ihrem absoluten Betrage nach experimentell zu bestimmen. Da ein Einzelpotential als solches nicht meßbar ist, vielmehr immer die EMK, d. h. die Differenz zweier Potentiale gemessen werden muß, so besteht das Problem darin, die zu messende Elektrode mit einer zweiten Elektrode vom Potential Null zu einem galvanischen Element zu kombinieren, so daß die gemessene EMK direkt den Absolutwert des zu bestimmenden Potentials angibt. Eine Elektrode zeigt dann den Nullwert des Potentials, wenn ihr elektrolytischer Lösungsdruck gleich dem osmotischen Druck der Metallionen in der berührenden Lösung ist.

Eine Elektrode vom Potential Null hat man auf folgende Weise herzustellen gesucht. Läßt man in einem Gefäß, dessen Boden mit Quecksilber bedeckt ist, und das eine Lösung enthält, in der sich Quecksilberionen bilden können (siehe Fig. 7), aus einer feinen Spitze, die unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche mündet, Quecksilber austropfen und verbindet man durch einen äußeren Schließungskreis die obere mit der unteren Quecksilbermasse, so fließt ein Strom vom ruhenden zum strömenden Quecksilber.

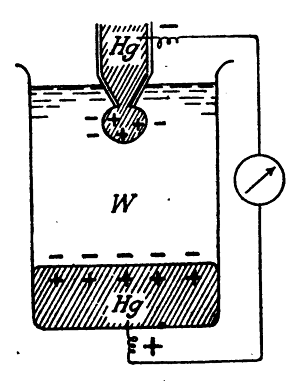


Fig. 7

Das Auftreten des Stromes in einer solchen Tropfelektrode beruht auf folgender Ursache: das Quecksilber hat, ebenso wie das Kupfer, die Eigenschaft, daß sein elektrolytischer Lösungsdruck kleiner ist als der osmotische Druck seiner Ionen. Es lädt sich also gegen die Lösung positiv. Denkt man sich zunächst die obere Quecksilbermasse ruhend, so wird der Quecksilbermeniskus an der Auslaufspitze der Röhre sich positiv laden. Läßt man nun das Quecksilber austreten, so vergrößert sich die Quecksilberoberfläche, die auf demselben befindlichen positiven

Ladungen werden auseinander gezogen, das Gleichgewicht an der Oberfläche wird gestört, es sucht sich dadurch wieder herzustellen, daß neue Quecksilberionen aus der Lösung abgeschieden werden, d. h. jeder sich bildende Quecksilbertropfen entlädt Merkuroionen und führt die vermehrte positive Ladung dem ruhenden Quecksilber zu.

Die Abscheidung der Merkuroionen an dem Quecksilbertropfen wird jedoch nur so lange stattfinden, bis die Lösung so weit an Merkuroionen verarmt ist, daß der elektrolytische Lösungsdruck P dem osmotischen Druck der Ionen p gleich geworden ist. Ist dies der Fall, so hat die Tropfelektrode das Potential Null, d. h. die EMK der Kette tropfendes Quecksilber/Lösung/ruhendes Quecksilber gibt den Absolutwert des Potentials des ruhenden Quecksilbers.

Die Bedingung $P = p$ wird bei der Tropfelektrode um so eher erreicht sein, je schneller das Quecksilber tropft und je kleiner von vornherein die Merkuroionenkonzentration der Lösung ist. Man verwendet deshalb die Lösung des schwerlöslichen Merkurochlorides, dessen Löslichkeit man noch dadurch vermindert, daß man die Lösung nicht mit Wasser, sondern z. B. mit n-KCl-Lösung herstellt. Indem man die ruhende Quecksilberelektrode in dieser Weise herstellte, erhielt man für die Kette ruhendes Quecksilber/HgCl in n-KCl/strömendes Quecksilber die EMK 0,56 Volt, wobei das ruhende Quecksilber den positiven Pol bildete. Es ist also das absolute Potential der sog. „Normalkalomelelektrode" Hg/HgCl in n-KCl $= + 0{,}56$ Volt.

Will man das absolute Potential irgend einer Elektrode gegen ihre Lösung messen, so bestimmt man die EMK eines galvanischen Elementes, in dem die zu messende Elektrode den einen Pol, die Normalkalomelelektrode den anderen Pol bildet und kann dann das gesuchte Potential berechnen. [Betreffs Ausführung derartiger Messungen siehe (71).] An Stelle der Normalkalomelelektrode kann man auch andere Normalelektroden verwenden (72).

Eingehende Untersuchungen der Tropfelektrode (73) haben zu dem Ergebnis geführt, daß der mit Hilfe dieser Elektrode bestimmte absolute Nullpunkt des Potentials noch mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet ist. Man bezieht deshalb in der Regel die Potentialmessungen nicht auf den absoluten Nullpunkt, sondern auf einen willkürlichen, von *Nernst* vorgeschlagenen Nullpunkt, der gegeben ist durch das Potential einer platinierten Platinelektrode, die in 2n-H_2SO_4 taucht und von Wasserstoff von Atmosphärendruck bespült wird. Die auf diese Normalwasserstoffelektrode bezogenen „relativen" Potentiale bezeichnet man als die ε_h-Werte im Gegensatz zu den „absoluten" Potentialen ε_a. Das Potential der Normalkalomelelektrode gegenüber der Normalwasserstoffelektrode beträgt $\varepsilon_h = + 0{,}286$ Volt bei 18° C, jenes der Tropfelektrode $\varepsilon_h = -0{,}274$ Volt bei 18° C. In den nachfolgenden Ausführungen sind alle aufgeführten Potentiale ε_h-Werte, also auf die Normalwasserstoffelektrode als Nullpunkt bezogen.

f) Die elektrochemische Spannungsreihe der Metalle.

Das Potential eines Metalles, für welches $P > p$ ist, ist nach *Nernst* gegeben durch den Ausdruck

$$\varepsilon = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}.$$

In diesem Ausdruck (74) ist bei konstanter Temperatur und Anwendung einer reinen Metallelektrode der elektrolytische Lösungsdruck P eine konstante Größe, wohingegen p, der osmotische Druck der Metallionen in der Lösung, von der Ionenkonzentration c, ausgedrückt in Grammionen p. L., abhängig und zwar dieser proportional ist, so daß man auch schreiben kann

$$p = kc$$

und

$$\varepsilon = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{kc}, \tag{1}$$

worin k eine Konstante bedeutet. Durch Umformung der Gleichung (1) erhält man

$$\varepsilon = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{k} + \frac{RT}{nF} \ln c. \tag{2}$$

Betrachtet man den Ausdruck (2) für den speziellen Fall, daß $c = 1$ ist, also für die Konzentration ein Grammion p. L., so sieht man, daß das zweite Glied Null wird, und man erhält

$$\varepsilon = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{k}. \tag{3}$$

Den so definierten Wert des Potentials einer Elektrode gegen die Lösung ihres Salzes von der Metallionenkonzentration ein Grammion p. L. bezeichnet man als das elektrolytische Potential oder das Normalpotential der Elektrode. Sein ε_h-Wert ist im Nachfolgenden mit ε_0 bezeichnet. Es ist also im vorliegenden Falle

$$\varepsilon_0 = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{k}. \tag{4}$$

Da in der Gleichung (4) die rechte Seite bei Anwendung eines bestimmten Metalles und bei konstanter Temperatur lauter konstante Größen enthält, so hat auch unter diesen Bedingungen das Normalpotential einen konstanten Wert.

Die Ermittlung des Normalpotentials eines Metalles ist nicht nur für die Elektrochemie, sondern, wie wir noch sehen werden, auch für die Beurteilung des gesamten chemischen Verhaltens eines Metalles von fundamentaler Wichtigkeit. Die zahlreichen in dieser Richtung vorliegenden experimentellen Ergebnisse sind von *Abegg, Auerbach* und *Luther* im Auftrage der deutschen *Bunsen*-Gesellschaft gesammelt und kritisch bearbeitet (75, 76). In Tabelle IX sind die elektrolytischen Potentiale für eine Reihe von Metallen zusammengestellt.

Tabelle IX.

Potentialbestimmender Vorgang	Normalpotential ε_h in Volt	Potentialbestimmender Vorgang	Normalpotential ε_h in Volt
$Li + \oplus \longrightarrow Li^{\cdot}$	— 3,02	$Co + 2\oplus \longrightarrow Co^{\cdot\cdot}$	— 0,29
$K + \oplus \longrightarrow K^{\cdot}$	— 2,92	$Ni + 2\oplus \longrightarrow Ni^{\cdot\cdot}$	— 0,22
$Ba + 2\oplus \longrightarrow Ba^{\cdot\cdot}$	— 2,8	$Pb + 2\oplus \longrightarrow Pb^{\cdot\cdot}$	— 0,12
$Na + \oplus \longrightarrow Na^{\cdot}$	— 2,71	$Sn + 2\oplus \longrightarrow Sn^{\cdot\cdot}$	— 0,10
$Sr + 2\oplus \longrightarrow Sr^{\cdot\cdot}$	— 2,7	$H_2 + 2\oplus \longrightarrow 2\,H^{\cdot}$	∓ 0,00
$Ca + 2\oplus \longrightarrow Ca^{\cdot\cdot}$	— 2,5	$Sb + 3\oplus \longrightarrow Sb^{\cdot\cdot\cdot}$	+ 0,1
$Mg + 2\oplus \longrightarrow Mg^{\cdot\cdot}$	— 1,55	$Bi + 3\oplus \longrightarrow Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	+ 0,2
$Mn + 2\oplus \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot}$	— 1,0	$As + 3\oplus \longrightarrow As^{\cdot\cdot\cdot}$	+ 0,3
$Zn + 2\oplus \longrightarrow Zn^{\cdot\cdot}$	— 0,76	$Cu + 2\oplus \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot}$	+ 0,34
$Cr + 2\oplus \longrightarrow Cr^{\cdot\cdot}$	— 0,6	$Ag + \oplus \longrightarrow Ag^{\cdot}$	+ 0,80
$Fe + 2\oplus \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot}$	— 0,43	$2\,Hg + 2\oplus \longrightarrow Hg_2^{\cdot\cdot}$	+ 0,80
$Cd + 2\oplus \longrightarrow Cd^{\cdot\cdot}$	— 0,40	$Pd + 2\oplus \longrightarrow Pd^{\cdot\cdot}$	+ 0,82
$Tl + \oplus \longrightarrow Tl^{\cdot}$	— 0,33	$Au + \oplus \longrightarrow Au^{\cdot}$	+ 1,5

Die Zusammenstellung der einzelnen elektrolytischen Potentiale in der Reihenfolge ihrer Größe bezeichnet man auch als die elektrochemische Spannungsreihe der Metalle. Bevor diese selbst diskutiert werden kann, ist es notwendig, noch kurz die Bedeutung der Formeln (2) bis (4) zu erörtern. Durch Einsetzung des Ausdrucks (4) in Gleichung (2) erhalten wir

$$\varepsilon = -\varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln c. \qquad (5)$$

Die Gleichung (5) ermöglicht uns, das Potential eines Metalles gegen seine Lösung der Ionenkonzentration c zu berechnen, wenn das elektrolytische Potential ε_0 bekannt ist.

Wenn es sich z. B. darum handelt, das Potential des Zinks gegen seine normale Sulfatlösung bei Zimmertemperatur zu berechnen, so gilt für diese, da der Dissoziationsgrad einer n-$ZnSO_4$-Lösung 0,2 ist, c also gleich 0,5 . 0,2 = 0,1

$$\begin{aligned} \varepsilon &= -0{,}76 + \frac{0{,}058}{2} \log 0{,}1 \\ &= -0{,}76 - 0{,}029 \\ &= -0{,}79 \text{ Volt.} \end{aligned}$$

Ob das Normalpotential einen positiven oder negativen Wert besitzt, hängt von der Größe des elektrolytischen Lösungsdruckes, d. h. wie die Betrachtung der Gleichung (4) lehrt, davon ab, ob $\ln \frac{P}{k}$ größer oder kleiner als 1 ist. Im ersteren Falle, der bei unedlen Metallen eintritt, ist ε_0 negativ, im letzteren, bei edlen Metallen, ist ε_0 positiv. Es gilt also für edlere Metalle

$$\varepsilon = + \varepsilon_0 + \frac{RT}{nF} \ln c. \qquad (6)$$

Aus den Gleichungen (5) u. (6) geht weiter hervor, daß die Potentiale aller Metalle, der edlen wie der unedlen, um so positiver, je größer, und um so negativer werden, je kleiner die Konzentration der Metallionen in der angrenzenden Lösung ist.

Mit Hilfe der Gleichungen (5) und (6) und der Tabelle IX ist man in der Lage, das Potential eines Metalls gegen die Lösung eines seiner Salze von beliebiger Konzentration zu berechnen, sofern die Metallionenkonzentration der betreffenden Lösung bekannt ist. Da nun nach früheren Erörterungen die EMK eines galvanischen Elementes gegeben ist durch die Differenz der Potentiale der beiden Elektroden, so ist es mit Hilfe der in der Tabelle enthaltenen Spannungsreihe der Metalle auch möglich, die EMK eines beliebigen aus zwei Metallen und den Lösungen ihrer Salze zusammengesetzten Elementes zu berechnen, wenn die Ionenkonzentrationen der Salzlösungen bekannt sind. In einem solchen Element wird immer das in der Spannungsreihe obenstehende Metall der negative, das darunter stehende Metall der positive Pol sein. Der chemische Vorgang wird vollkommen analog dem des *Daniell*-Elementes sein. Das in der Spannungsreihe obenanstehende unedlere Metall wird als Lösungselektrode fungieren und das edlere Metall aus seiner Lösung abscheiden.

Ordnet man die Metalle und ihre Lösungen nicht zu einem galvanischen Element an, sondern taucht man das unedlere Metall in die Lösung eines edleren, so vollzieht sich bei diesem „chemischen Kurzschluß" der gleiche Vorgang wie im galvanischen Element, d. h. das Metall mit dem negativeren Potential wird jedes Metall mit positiverem Potential aus seiner Lösung ausscheiden und dabei selbst in Lösung gehen. Es sind also in der Spannungsreihe die Metalle auch in der Reihenfolge angeordnet, wie sie sich gegenseitig aus ihren Lösungen ausscheiden. Betrachten wir diesen Vorgang allgemein, so wird ein unedleres Metall Me ein edleres Metall Me_1 z. B. aus der Lösung seines Sulfates verdrängen, d. h. es wird sich der chemische Vorgang vollziehen

$$Me + Me_1SO_4 \longrightarrow MeSO_4 + Me_1.$$

Ebenso wird sich jedes andere in der Spannungsreihe über Me_1 befindliche Metall verhalten, d. h. alle diese Metalle haben ein größeres Bestreben, in den Ionenzustand überzugehen, als Me_1, ihre Affinität zu SO_4, ihr Verbindungsbestreben ist größer als bei diesem.

Die Stellung eines Metalles in der Spannungsreihe informiert also, wie man sieht, nicht nur über das elektrochemische Verhalten desselben, sondern auch über die ihm eigentümlichen chemischen Verwandtschaftskräfte. Demgemäß stehen auch an der Spitze der Spannungsreihe die unedelsten und reaktionsfähigsten Metalle, die Alkali- und Erdalkalimetalle, an ihrem Ende die reaktionsträgen edlen Metalle.

g) Galvanische Elemente, in denen die elektromotorisch wirksamen Stoffe nicht Metalle sind.

α) Allgemeines.

Es wurde schon erwähnt, daß man nach dem Vorschlage von *Nernst* als Nullpunkt der Elektrodenpotentiale das Potential der Normalwasserstoffelektrode verwendet, die man dadurch erhält, daß man in eine Lösung von $2\,n\text{-}H_2SO_4$ eine platinierte Platinelektrode eintaucht und an dieser Wasserstoff von Atmosphärendruck vorbeileitet. Der chemische Vorgang, der das Potential einer solchen Elektrode bestimmt, besteht darin, daß elementarer Wasserstoff in den Ionenzustand übergeht gemäß

$$H_2 + 2\oplus \rightleftarrows 2\,H^{\cdot},$$

derselbe ist also vollkommen analog dem der elektromotorischen Betätigung des Zinks

$$Zn + 2\oplus \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot},$$

jedoch liegt ein prinzipieller Unterschied vor. Während das Zink, in eine Lösung, die Zinkionen aufzunehmen vermag, getaucht, ohne weiteres sich elektromotorisch zu betätigen vermag, ist es erforderlich, den Wasserstoff in eine Form zu bringen, in der er seine Fähigkeit, Ionen zu bilden, zur Wirksamkeit bringen kann. Dies geschieht dadurch, daß man den gasförmigen Wasserstoff in gewissen Metallen, wie z. B. Platin oder auch Palladium, auflöst. Der in diesen Metallen gelöste Wasserstoff ist ohne weiteres in der Lage, Ionen zu bilden, d. h. es fungiert eine platinierte Platinelektrode so, als ob sie den Wasserstoff in metallischer Form enthielte. In der metallischen Elektrode wird der molekulare Wasserstoff nicht als solcher gelöst, vielmehr befindet er sich in ihr im einatomigen Zustand, so daß der gesamte Vorgang der elektromotorischen Betätigung des Wasserstoffes dargestellt wird durch

$$H_2 \rightleftarrows 2\,H + 2\oplus \rightleftarrows 2\,H^{\cdot}.$$

Ebenso wie den Wasserstoff kann man auch den Sauerstoff und die Halogene zur Herstellung von Sauerstoff- oder Halogenelektroden verwenden, indem man eine platinierte Platinelektrode in eine Lösung bringt, in der sich die betreffenden Ionen zu bilden vermögen, und den Sauerstoff bzw. die Halogene der Elektrode zuführt. Im Falle der Sauerstoffelektrode ist der potentialbestimmende chemische Vorgang gegeben

durch $$O_2 \rightleftarrows 2\,O'' + 4\oplus$$

und $$2\,O'' + 2\,H_2O \rightleftarrows 4\,OH'$$

d. h. die primär gebildeten Sauerstoffionen setzen sich mit dem Wasser der Lösung zu Hydroxylionen um. Im Falle der Halogene, z. B. an einer Chlorelektrode, findet der chemische Vorgang statt

$$Cl_2 \rightleftarrows 2\,Cl' + 2\oplus.$$

Während die Metalle und der Wasserstoff bei ihrer elektromotorischen Betätigung Kationen in die Lösung entsenden, liefern der Sauerstoff und

die Halogene hierbei Anionen. Ueberblicken wir die Gesamtheit der bisher erörterten chemischen Vorgänge, die uns im galvanischen Element elektrische Energie zu liefern im Stande sind, so sind es stets solche, bei denen entweder Ionen gebildet oder solche abgeschieden werden, und zwar können sowohl Anionen wie Kationen gebildet werden.

Der Vorgang der Bildung der Kationen ist, rein chemisch betrachtet, ein Oxydationsvorgang, jener der Abscheidung von Kationen ein Reduktionsvorgang. Denn wenn wir rein chemisch z. B. aus einer Kuprisulfatlösung das Kupfer abscheiden wollen, so müssen wir ein Reduktionsmittel anwenden. Ebenso ist der Vorgang der Bildung von Chlorionen an einer Chlorelektrode

$$Cl_2 \rightleftarrows 2\,Cl'' + 2\oplus$$

ein Reduktionsvorgang.

Kombinieren wir einen mit Ladungsänderung verbundenen Oxydationsvorgang mit einem Reduktionsvorgang, bei dem ebenfalls eine Aenderung von Ionenladungen auftritt, zu einem galvanischen Element, so wird ein solches Strom liefern können. Und wir können ganz allgemein den Schluß ziehen, daß Oxydations- und Reduktionsvorgänge, die von einer Aenderung von Ionenladungen begleitet sind, bei geeigneter Anordnung zum Aufbau galvanischer Elemente verwendet werden können.

Im Falle eines Elementes vom Typus des *Daniell*-Elementes

$$^{-}Zn\,/\,Zn\,SO_4\,/\,Cu\,SO_4\,/\,Cu^{+}$$

fungiert, wie eingehend erörtert, das Zink als Lösungselektrode und negativer Pol, das Kupfer als Abscheidungselektrode und positiver Pol, und der stromliefernde Vorgang ist dargestellt durch die chemische Gleichung

$$Zn + Cu\,SO_4 \longrightarrow Zn\,SO_4 + Cu.$$

Kombinieren wir hingegen eine Zinkelektrode mit einer Chlorelektrode zu einem galvanischen Element

$$^{-}Zn\,/\,Zn\,Cl_2\,/\,Na\,Cl,\;Cl_2\,/\,Pt^{+},$$

so liegt der negative Pol wieder beim Zink, und die Chlorelektrode bildet den positiven Pol.

Die beiden Elektrodenvorgänge sind

$$Zn \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + 2\ominus$$

und

$$Cl_2 \rightleftarrows 2\,Cl' + 2\oplus,$$

deren Summe den stromliefernden chemischen Vorgang ergibt

$$Zn + Cl_2 \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + 2\,Cl' + 2\oplus + 2\ominus,$$

der, wie man sieht, in der Bildung des Zinkchlorides aus den Elementen besteht. Hierbei fungieren sowohl die Zinkelektrode wie auch die Chlorelektrode als Lösungselektroden, indem sie beide Ionen in den Elektrolyten entsenden.

Bisher wurden nur solche stromliefernden Vorgänge betrachtet, bei denen Elemente in ihre Ionen übergingen und umgekehrt. Da nun aber,

nach der vorstehenden Erörterung, alle Oxydations- und Reduktionsvorgänge, die mit einer Aenderung von Ionenladungen verknüpft sind, zur Stromlieferung herangezogen werden können, so haben wir unsere Betrachtungen auch ganz allgemein auf solche Vorgänge auszudehnen.

Vorgänge, die den vorstehenden Voraussetzungen entsprechen, sind z. B. die Oxydation der Ferro-, bzw. die Reduktion der Ferrisalze, also z. B.

$$Fe^{\cdot\cdot} + \oplus \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot}$$

oder

$$Fe\,Cy_6'''' + \oplus \rightleftarrows Fe\,Cy_6'''.$$

Die rein chemische Oxydation des Ferrosalzes läßt sich bekanntlich durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung leicht bewerkstelligen im Sinne der Gleichung

$$2\,KMnO_4 + 10\,FeSO_4 + 8\,H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,Fe_2(SO_4)_3 + 8\,H_2O$$

oder als Ionenreaktion geschrieben

$$MnO_4' + 5\,Fe^{\cdot\cdot} + 8\,H^{\cdot} \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot} + 5\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O.$$

Zerlegt man die letzte Gleichung in zwei Teilvorgänge, so erhält man

$$5\,Fe^{\cdot\cdot} + 5\,\oplus \longrightarrow 5\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}$$

und

$$MnO_4' + 8\,H^{\cdot} \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot} + 4\,H_2O + 5\,\oplus.$$

Um diese Reaktion im galvanischen Element zur Stromlieferung benutzen zu können, müssen wir sie so anordnen, daß der zu oxydierende Stoff, das Ferrosulfat, von dem Oxydationsmittel, dem Kaliumpermanganat, räumlich getrennt, aber leitend mit ihm verbunden ist, d. h. wir müssen folgendes Element aufbauen

$$+Pt \Big/ \begin{matrix} KMnO_4 \text{ in} \\ H_2SO_4 \end{matrix} \Big/ \begin{matrix} FeSO_4 \text{ in} \\ H_2SO_4 \end{matrix} \Big/ Pt-.$$

In dieser Kette fungiert die von der Permanganatlösung umgebene Platinelektrode als positiver, die von der Ferrosulfatlösung umgebene Elektrode als negativer Pol. Derartige galvanische Elemente, die durch einen Oxydations- bzw. Reduktionsvorgang betrieben werden, bezeichnet man als Oxydations-Reduktionsketten, in der vorstehenden geht bei der Stromlieferung am positiven Pol das Permanganat in Manganosulfat, am negativen Pol das Ferrosulfat in Ferrisulfat über. Das Oxydationsmittel Kaliumpermanganat liefert, indem es zu Manganosulfat reduziert wird, positive Ladungen, das Reduktionsmittel Ferrosulfat, indem es zu Ferrisulfat oxydiert wird, negative Ladungen in den äußeren Stromkreis.

β) Berechnung der Elektrodenpotentiale.

Zur Berechnung der EMK derartiger galvanischer Elemente und der Einzelpotentiale der sie zusammensetzenden Elektrodenvorgänge kann man ganz analog verfahren, wie bei den Ketten vom Typus des *Daniell*-elementes. Der allgemeine Weg hierzu ist folgender: Jeder bei der

Stromlieferung einer Kette eintretende Elektrodenvorgang ist darstellbar durch folgende Gleichung

$$m_1 A + m_2 B + \ldots\ldots + n \oplus \rightleftarrows p_1 D + p_2 E + \ldots\ldots \qquad (1)$$

Hierin bedeuten A, B ..... die verschiedenen, bei der stromliefernden Reaktion verbrauchten, D, E .... die dabei gebildeten Stoffe und $m_1, m_2 \ldots$ bzw. $p_1, p_2 \ldots$ die Mol- bzw. Atomzahlen, mit denen die einzelnen Stoffe an der Reaktion teilnehmen. Für den Vorgang an der Zinkelektrode des *Daniell*elementes würde Gleichung (1) lauten:

$$Zn + 2 \oplus \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot},$$

für eine Wasserstoffelektrode:

$$H_2 + 2 \oplus \rightleftarrows 2 H^{\cdot},$$

für eine Chlorelektrode:

$$2 Cl' + 2 \oplus \rightleftarrows Cl_2,$$

für eine Elektrode, an der Ferroion zu Ferriion oxydiert wird:

$$Fe^{\cdot\cdot} + \oplus \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot}$$

und für die in der zuletzt erörterten Kette benutzte Permanganatelektrode:

$$Mn^{\cdot\cdot} + 4 H_2O + 5 \oplus \rightleftarrows MnO_4' + 8 H^{\cdot}.$$

Die obige, allgemeine Gleichung setzt also voraus, daß stets auf der linken Seite der Gleichung die niedere Oxydationsstufe steht, die durch Zufuhr positiver Ladungen in die höhere Oxydationsstufe überführt werden kann.

Man kann nun annehmen, und die nähere theoretische Erörterung (77, 78, 79, 80) lehrt die Richtigkeit der Annahme, daß bei den hier diskutierten Elektrodenvorgängen das Potential in analoger Weise wie bei den Metallelektroden im Sinne der *Nernst*'schen Formel von der Konzentration der beim stromliefernden Vorgange umgesetzten Stoffe abhängig ist. Ist das der Fall, so ist das Potential einer Platinelektrode, die umgeben ist von einer Lösung, die Ferro- und Ferriionen enthält, bei Zimmertemperatur gegeben durch

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0{,}0577}{n} \log \frac{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}$$

bzw. da hier $n = 1$, durch

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + 0{,}0577 \log \frac{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}. \qquad (2)$$

An einer Elektrode, an welcher der Vorgang der allgemeinen Gleichung (1) stattfände, wäre das Potential bei Zimmertemperatur gegeben durch den Ausdruck

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0{,}0577}{n} \log \frac{c_D^{p_1} \cdot c_E^{p_2}}{c_A^{m_1} \cdot c_B^{m_2}}. \qquad (3)$$

In den Formeln (2) und (3) bedeutet ε_0 das Normalpotential, das dann gemessen wird, wenn sämtliche an der stromliefernden Reaktion teilnehmenden Stoffe in der Konzentration von 1 Grammion p. L. zugegen sind.

Demgemäß gilt für die Wasserstoffelektrode:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0{,}0577}{2} \log \frac{c^2_{H^{\cdot}}}{c_{H_2}}, \qquad (4)$$

für die Chlorelektrode

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0{,}0577}{2} \log \frac{c_{Cl_2}}{c^2_{Cl'}}, \qquad (5)$$

und für die Permanganatelektrode

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0{,}0577}{5} \log \frac{c_{MnO_4'} \cdot c^8_{H^{\cdot}}}{c_{Mn^{\cdot\cdot}} \cdot c^4_{H_2O}}. \qquad (6)$$

Da in verdünnter Lösung die Konzentration des Wassers sich nicht merkbar ändert, kann man diese fortlassen und schreiben:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0{,}0577}{5} \log \frac{c_{MnO_4'} \cdot c^8_{H^{\cdot}}}{c_{Mn^{\cdot\cdot}}}. \qquad (7)$$

γ) Wasserstoff- und Halogenelektroden.

Das Potential einer Wasserstoffelektrode ist nach Gleichung (4) gegeben durch den Ausdruck

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0{,}0577}{2} \log \frac{c^2_{H^{\cdot}}}{c_{H_2}}.$$

Hiernach hängt dasselbe einerseits ab von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung, andererseits von der Konzentration des molekularen Wasserstoffes in der Umgebung der Elektrode, die gemäß dem Gleichgewicht $H_2 \rightleftarrows 2H$ die Konzentration des atomaren Wasserstoffes in der Elektrode und damit dessen elektrolytischen Lösungsdruck bestimmt. Zunehmende Wasserstoffionenkonzentration der Lösung macht das Potential positiver, Zunahme der Konzentration des molekularen Wasserstoffes, die durch Erhöhung des Wasserstoffdruckes über dem Elektrolyten zu erzielen ist, macht dasselbe negativer. Dieser Forderung der Theorie entspricht es auch, daß der Wasserstoff, der gegenüber seiner normalen Lösung, also z. B. gegenüber $2n\,H_2SO_4$, das Potential $\varepsilon_h = \pm 0{,}000$ Volt besitzt, in einer neutralen Lösung das Potential $\varepsilon_h = -0{,}415$ Volt und in einer n-alkalischen Lösung den Wert $\varepsilon_h = -0{,}82$ Volt zeigt.

Entsprechend der Formel des Chlorpotentials

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0{,}0577}{2} \log \frac{c_{Cl_2}}{c^2_{Cl'}}$$

— für Brom und Jod gelten analoge Formeln — ist der Einfluß der Komponenten des Elektrodenvorganges umgekehrt wie beim Wasserstoff. Durch zunehmende Konzentration des molekularen Chlors wird an einer Platinelektrode das Potential positiver, während die Erhöhung der Chlorionenkonzentration dasselbe nach negativeren Werten verschiebt. Die experimentelle Prüfung dieser Beziehungen wird jedoch dadurch erschwert, daß beim Einleiten von Chlor in Wasser Nebenreaktionen auftreten, die

zur Bildung von Salzsäure und unterchloriger Säure führen. Ebenso treten, wenn man z. B. das Jodpotential bei Verwendung von Jodkaliumlösung als Elektrolyt mißt, Komplikationen dadurch auf, daß das elementare Jod mit Jodion reagiert im Sinne der Gleichung

$$J_2 + J' \rightleftarrows J_3'$$

und das komplexe Trijodion bildet.

Auf das Potential, das der Sauerstoff einer Platinelektrode erteilt, wird an anderer Stelle noch zurückzukommen sein (siehe Seite 83).

δ) Oxydations- und Reduktionspotentiale.

Bei der Berechnung der Oxydations-Reduktionspotentiale (Seite 42) hatte sich ergeben, daß das Potential einer Ferro-Ferrielektrode für Zimmertemperatur gegeben war durch

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + 0{,}0577 \log \frac{c_{Fe^{\cdots}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot}}},$$

während für die Permanganat-Manganosulfatelektrode der Ausdruck galt:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0{,}0577}{5} \log \frac{c_{MnO_4'} \cdot c_{H^{\cdot}}^{8}}{c_{Mn^{\cdot\cdot}}}.$$

Wenngleich beide Vorgänge in saurer Lösung stattfinden, ist das Potential des ersteren von der Säurekonzentration unabhängig, während das Potential des zweiten Vorganges mit wachsender H-Konzentration positiver wird. Das erstere ist theoretisch immer dann der Fall, wenn der elektromotorisch wirksame Vorgang nur darin besteht, daß ein Ion, ohne seine chemische Zusammensetzung zu ändern, positive Ladungen aufnimmt oder abgibt, wenn es sich also, wie es *Foerster* ausdrückt, um die isomere Umwandlung von Ionen handelt. Wenn hingegen, wie bei dem zweiten angeführten Beispiel, die potentialbestimmenden, in verschiedenen Oxydationstufen auftretenden Ionen ihre Zusammensetzung in der Weise ändern, daß z. B., wie es hier der Fall ist, das höher oxydierte Ion bei der Reaktion Sauerstoff verliert, der sich mit den H-Ionen zu Wasser vereinigt, so sind die letzteren mitbestimmend für das Potential.

Eine besondere Erörterung in diesem Zusammenhange verdienen noch die Oxydelektroden, die eine vielseitige Verwendung in galvanischen Elementen und Akkumulatoren finden. Unterwirft man eine salpetersaure Lösung von Bleinitrat an Platinelektroden der Elektrolyse, so scheidet sich unter geeigneten Versuchsbedingungen an der Anode eine dichthaftende, metallisch leitende Schicht von Bleidioxyd ab, die, ebenso wie ein Metall, gegen die umgebende Lösung ein wohldefiniertes Potential zeigt.

Die Potentialbildung an einer solchen Bleidioxydelektrode denkt man sich (die nachfolgenden Ausführungen nach *Foerster*, Elektrochemie wäss. Lösungen, II. Aufl., S. 180), wenn sie z. B. in verdünnte Schwefelsäure taucht, dadurch zustande kommend, daß man annimmt, daß das Bleidioxyd infolge der nachfolgenden Reaktionen

$$PbO_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows Pb(OH)_4 \qquad (1)$$

$$Pb(OH)_4 + 2\,H_2SO_4 \rightleftarrows Pb(SO_4)_2 + 4\,H_2O \qquad (2)$$

kleine Mengen Plumbisulfat in Lösung sendet, die gemäß

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2\oplus \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

elektromotorisch wirksam sind. Es ist also an einer solchen Elektrode das Potential bestimmt durch das Konzentrationsverhältnis $\frac{c_{Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}}{c_{Pb^{\cdot\cdot}}}$. In dem Gleichgewicht (1) ist nun die Konzentration des $Pb(OH)_4$ infolge der Anwesenheit von PbO_2 als Bodenkörper konstant. Infolgedessen gilt auch für das Gleichgewicht (2)

$$\frac{c^2_{H_2SO_4}}{c_{Pb(SO_4)_2}} = \text{konst.}$$

oder

$$\frac{c^4_{H^\cdot}}{c_{Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}} = \text{konst.}$$

d. h. es ist $c_{Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}$ direkt abhängig vom Säuregehalt des Elektrolyten derart, daß seine Konzentration mit wachsender Azidität zunimmt. Andererseits ist die Konzentration der Plumboionen in Schwefelsäure bestimmt durch das Löslichkeitsprodukt

$$c_{Pb^{\cdot\cdot}} \,.\, c_{SO_4''} = k$$

in dem $c_{Pb^{\cdot\cdot}}$ um so kleiner wird, je größer die Konzentration der Schwefelsäure wird und demgemäß wächst mit dieser auch $\frac{c_{Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}}{c_{Pb^{\cdot\cdot}}}$.

Es wird also auch mit zunehmender Ansäuerung des Elektrolyten das Potential der Bleidioxydelektrode positiver, eine Folgerung, die durch das Experiment belegt werden konnte.

ε) Die Spannungsreihe der Oxydations-Reduktionsvorgänge.

Ordnet man in gleicher Weise, wie es oben für die Metallpotentiale geschehen ist, die Normalpotentiale der Oxydations-Reduktionsvorgänge nach ihrer Größe, so erhält man eine Spannungsreihe dieser Vorgänge, die in Tabelle X enthalten ist.

Die in der Tabelle verzeichneten Werte sind der Zusammenstellung der Potentialkommission der deutschen Bunsengesellschaft (75, 76) entnommen. In der Reihe stehen die am stärksten positiven Potentiale unten und die schwächer positiven oben. Die Reihenfolge gibt uns ein Bild von der Oxydationskraft der einzelnen Oxydationsmittel. Je positiver das Potential, um so stärker oxydierend wirkt ein Oxydationsmittel. Jedes in der Reihe stehende Oxydationsmittel ist befähigt, die niedrigere Oxydationsstufe aller in der Reihe über ihm stehenden Verbindungen bzw. Ionen zur höheren Oxydationsstufe zu oxydieren. In welchem Umfange das geschieht, hängt ab von der Differenz der Potentiale der aufeinander wirkenden Oxydations-Reduktionsmittel. Betrachten wir z. B. bei Zimmer-

Tabelle X.

Potentialbestimmender Vorgang	Normalpotential ε_h in Volt
$Cr^{\cdot\cdot} + \oplus \rightleftarrows Cr^{\cdot\cdot\cdot}$	$-0{,}4$
$Ti^{\cdot\cdot\cdot} + \oplus \rightleftarrows Ti^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	$-0{,}04$
$H_2 + 2\oplus \rightleftarrows 2\,H^{\cdot}$	$\pm 0{,}00$
$Cu^{\cdot} + \oplus \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot}$	$+0{,}18$
$Sn^{\cdot\cdot} + 2\oplus \rightleftarrows Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	$+0{,}2$
$FeCy_6'''' + \oplus \rightleftarrows FeCy_6'''$	$+0{,}40$
$2\,J' + 2\oplus \rightleftarrows J_2$ fest	$+0{,}54$
$Fe^{\cdot\cdot} + \oplus \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	$+0{,}75$
$Hg_2^{\cdot\cdot} + 2\oplus \rightleftarrows 2\,Hg^{\cdot\cdot}$	$+0{,}92$
$2\,Br' + 2\oplus \rightleftarrows Br_2$ flüssig	$+1{,}08$
$2\,H_2O + 4\oplus \rightleftarrows O_2 + 4\,H^{\cdot}$	$+1{,}23$
$Tl^{\cdot} + 2\oplus \rightleftarrows Tl^{\cdot\cdot\cdot}$	$+1{,}24$
$Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O + 3\oplus \rightleftarrows HCrO_4' + 7\,H^{\cdot}$	$+1{,}3$
$Mn^{\cdot\cdot} + 2\,H_2O + 2\oplus \rightleftarrows MnO_2 + 4\,H^{\cdot}$	$+1{,}35$
$2\,Cl' + 2\oplus \rightleftarrows Cl_2$ gasförmig	$+1{,}36$
$Pb^{\cdot\cdot} + 2\,H_2O + 2\oplus \rightleftarrows PbO_2 + 4\,H^{\cdot}$	$+1{,}44$
$Cl' + 3\,H_2O + 6\oplus \rightleftarrows ClO_3' + 6\,H^{\cdot}$	$+1{,}44$
$Mn^{\cdot\cdot} + 4\,H_2O + 5\oplus \rightleftarrows MnO_4' + 8\,H^{\cdot}$	$+1{,}52$
$MnO_2 + 2\,H_2O + 3\oplus \rightleftarrows MnO_4' + 4\,H^{\cdot}$	$+1{,}63$
$Co^{\cdot\cdot} + \oplus \rightleftarrows Co^{\cdot\cdot\cdot}$	$+1{,}8$
$Pb^{\cdot\cdot} + 2\oplus \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$	$+1{,}8$
$2\,F' + 2\oplus \rightleftarrows F_2$ gasförmig	$+1{,}9$
$O_2 + H_2O + 2\oplus \rightleftarrows O_3 + 2\,H^{\cdot}$	$+1{,}9$

temperatur die Oxydation einer sauren Ferrosalzlösung durch Permanganat, so wird die erstere so weit oxydiert werden, bis die Potentiale beider Oxydations-Reduktionsvorgänge einander gleich geworden sind, bis also die Beziehung besteht:

$$+0{,}75 + 0{,}0577 \log \frac{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot}}} = +1{,}52 + \frac{0{,}0577}{5} \log \frac{c_{MnO_4'} \cdot c_{H^{\cdot}}^{8}}{c_{Mn^{\cdot\cdot}}}.$$

Das ist der Fall, wenn $Fe^{\cdot\cdot}$ und MnO_4' in so kleinen Konzentrationen nebeneinander vorhanden sind, daß sie analytisch nicht mehr nachweisbar sind, wenn also die Oxydation praktisch vollständig ist.

Uebrigens zeigt die Erfahrung, daß der Reaktionsverlauf, der auf Grund der Stellung eines Vorganges in der obigen Spannungsreihe möglich ist, keineswegs immer eintritt. Dem Vorgang

$$2\,H_2O + 4\oplus \rightleftarrows O_2 + 4\,H^{\cdot}$$

entspricht das Potential $\varepsilon_h = +1{,}23$ Volt. Alle Oxydationsmittel, deren Potentiale einen positiveren Wert aufweisen, sollten daher verdünnte Säure unter Sauerstoffentwicklung zersetzen. Das ist nun aber keineswegs immer der Fall. Nur die stärksten Oxydationsmittel, wie z. B. Kobaltisalz oder gasförmiges Fluor, zersetzen Wasser unter lebhafter

Sauerstoffentwicklung. In vielen anderen Fällen verläuft jedoch dieser Zersetzungsvorgang so träge, daß man die Lösungen starker Oxydationsmittel lange aufbewahren kann, ohne daß sichtbare Sauerstoffentwicklung auftritt. So sind z. B. die nur in stark saurer Lösung gewinnbaren Sulfate des drei- und vierwertigen Mangans in wässeriger Lösung längere Zeit haltbar, obwohl das Normalpotential dieser Stoffe, das neuerdings in 15n-schwefelsaurer Lösung für

$$\varepsilon_{0\,Mn^{\cdot\cdot} \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot}} \text{ zu } \varepsilon_h = +1{,}511 \text{ Volt}$$

und für

$$\varepsilon_{0\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}} \text{ zu } \varepsilon_h = +1{,}642 \text{ Volt}$$

bestimmt wurde (81), sehr viel edlere Werte aufweist als der Vorgang der Sauerstoffentwicklung aus Wasser. Die Reaktionsträgheit, die hier die Sauerstoffentwicklung hindert, kann man häufig beseitigen, wenn man als Reaktionsbeschleuniger platiniertes Platin in die Lösung bringt. Auf diese Weise konnte z. B. festgestellt werden, daß eine Lösung von Thallisulfat in 2n-H_2SO_4, die geringe Mengen Thallosulfat enthielt, und das dem Normalpotential des Sauerstoffes naheliegende Potential $\varepsilon_h = +1{,}26$ Volt zeigte, bei Gegenwart von platiniertem Platin sich langsam unter Abgabe von Sauerstoff reduzierte (82).

Ebenso wie starke Oxydationsmittel aus dem Wasser Sauerstoff entwickeln, müssen starke Reduktionsmittel, deren Potential negativer ist als das des Wasserstoffes in der angewandten Lösung, aus dieser Wasserstoff in Freiheit setzen. Das ist z. B. der Fall bei Lösungen des zweiwertigen Chroms und des dreiwertigen Titans (83).

ζ) Die Flüssigkeitsketten.

Außer an der Grenzfläche einer metallisch leitenden Elektrode gegenüber einer Lösung treten, wie schon lange bekannt ist, Spannungsdifferenzen auf an der Grenzfläche von verschieden konzentrierten Lösungen eines Elektrolyten oder auch dann, wenn Lösungen verschiedener Elektrolyte aneinander grenzen. Die Ursache und der quantitative Betrag derartiger Flüssigkeitspotentiale wurde durch Untersuchungen von *Nernst* (84), *Planck* (85) und anderen (86, 87) ermittelt. Ueberschichtet man in einem Glaszylinder eine Lösung von n-HCl mit einer solchen von 0,001 n-HCl und bringt man in unmittelbare Nähe der Grenzschicht zwei indifferente Elektroden zur Stromableitung, so zeigen diese Elektroden eine Spannungsdifferenz und zwar liegt der positive Pol in der verdünnten Lösung.

Das Auftreten dieser Spannungsdifferenz hat man darauf zurückzuführen, daß, dem Bestreben des osmotischen Druckes, die Lösung zu verdünnen, folgend, die Ionen der Salzsäure in die obere verdünnte Lösung hineindiffundieren. Diese Diffusion erfolgt, da die Ionen sich wie selbständige Molekeln verhalten und entsprechend der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der $H^{\cdot}$ und Cl' für beide Ionenarten mit verschiedener Geschwindigkeit, und zwar ist diese für die $H^{\cdot}$ größer als für die Cl'. Demgemäß werden die $H^{\cdot}$ den Cl' voraneilen und zunächst mehr $H^{\cdot}$ die Grenzfläche durchschreiten als Cl', und das Ergebnis wird

sein, daß die in der verdünnten Lösung gelegene Seite der Grenzschicht infolge des Ueberschusses an H˙ eine positive, der in der konzentrierten Lösung befindliche Teil der Grenzschicht eine negative Ladung annimmt. Wie an einer Metallelektrode, die in ihre Lösung taucht, wird auch hier eine elektrische Doppelschicht sich ausbilden, deren Anziehungskräfte die Geschwindigkeit der voraneilenden H˙ soweit bremsen werden, bis sie jener der Cl′ gleich geworden ist, so daß dann beide Ionenarten mit gleicher Geschwindigkeit durch die Grenzschicht hindurchtreten werden. Dies wird so lange erfolgen, bis die Konzentration oberhalb und unterhalb der Grenzschicht dieselbe geworden ist. Leitet man die an der Grenzfläche auftretenden Ladungen durch Elektroden in einen äußeren Stromkreis, so wird eine solche Anordnung so lange Strom liefern, als noch ein Konzentrationsunterschied zu beiden Seiten der Grenzschicht vorhanden ist.

Die Ursache der Stromerzeugung in einer Flüssigkeitskette besteht also darin, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen des angewandten Elektrolyten eine verschiedene ist. Ist diese, wie in dem hier diskutierten Falle, für das Kation größer als für das Anion, so wird, wenn wir die Elektrizitätsmenge 1 F = 96500 Coulomb die Grenzfläche passieren lassen, der größere Bruchteil des Stromes mit den Kationen von unten nach oben, der kleinere Bruchteil mit den Anionen von oben nach unten die Grenzschicht passieren.

Das Verhältnis, in dem der Strom sich auf die Anionen und Kationen verteilt, hängt ab von den Ueberführungszahlen. Ist diese für das Anion n und für das Kation 1—n, so werden beim Durchgang der Strommenge 1 F durch die Grenzschicht n Grammionen Chlor von oben nach unten und 1—n Grammionen Wasserstoff von unten nach oben wandern.

Bei der Wanderung der Kationen aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung, bei der die Wasserstoffionen von den höheren osmotischen Druck p_1 auf den niederen osmotischen Druck p_2 heruntergehen, ist maximal ein Arbeitsbetrag gewinnbar, der gleich ist dem, den man erhalten würde, wenn die Wasserstoffionen im Volumen der Lösung vergast wären und das Gas isotherm und reversibel vom höherem Druck p_1 auf den niederen Druck p_2 expandiert würde. Dieser ist (vgl. S. 32) bei der Wanderung von 1—n Grammionen H˙ gegeben durch

$$(1-n)\,RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \qquad (1)$$

Bei der Wanderung der Anionen aus der verdünnteren in die konzentriertere Lösung muß Arbeit geleistet werden, deren Betrag ist

$$n\,RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \qquad (2)$$

Die Differenz der beiden Arbeitsbeträge (1) und (2) ist äquivalent der bei der Ueberführung von 1 F gewinnbaren elektrischen Arbeit, die, wenn der Spannungsabfall der Doppelschicht E ist, gleich dem Produkt E . F ist; also

$$E \,.\, F = (1-n)\, RT \ln \frac{p_1}{p_2} - n\, RT \ln \frac{p_1}{p_2} = (1-2n)\, RT \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (3)$$

Nun gilt nach S. 9:

$$\frac{l_K}{l_A} = \frac{1-n}{n} \text{ und daher auch } n = \frac{l_A}{l_K + l_A}.$$

Setzen wir diesen Wert für n in die Gleichung (3) ein, so erhalten wir

$$E = \frac{l_K - l_A}{l_K + l_A} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{p_1}{p_2}. \quad (4)$$

Setzt man für die osmotischen Drucke die diesen proportionalen Konzentrationen c_1 und c_2 und geht man von den natürlichen auf die dekadischen Logarithmen über, so erhält die Gleichung (4) für Zimmertemperatur die Form:

$$E = \frac{l_K - l_A}{l_K + l_A} \,.\, 0{,}0577 \log \frac{c_1}{c_2}.$$

Berechnet man nach dieser Formel unter Benutzung der Werte der Tabelle IV (Seite 16) die EMK der Flüssigkeitskette n HCl/0,001 n HCl, so erhält man

$$EMK = \frac{315 - 65{,}5}{315 + 65{,}5} \,.\, 0{,}0577 \,.\, 3 = 0{,}114 \text{ Volt.}$$

In dieser Flüssigkeitskette liegt, da in ihr $l_K > l_A$ ist, der positive Pol in der verdünnteren Lösung. An der Grenzfläche von zwei verschieden konzentrierten Lösungen eines Elektrolyten, bei dem $l_K < l_A$ ist, liegt, wie man leicht einsieht, der positive Pol in der konzentrierten Lösung. Wenn endlich $l_K = l_A$ ist, so tritt eine Potentialdifferenz an der Grenzfläche nicht auf.

Die experimentelle Untersuchung von Flüssigkeitsketten des vorstehenden einfachsten Typus hat eine befriedigende Bestätigung der oben abgeleiteten Formeln ergeben (88).

Komplizierter werden die Verhältnisse, wenn die in der Grenzfläche einander berührenden Elektrolyte verschiedene Ionen enthalten, und vor allem dann, wenn die beiden Elektrolyte oder einer derselben mehrwertige Ionen enthält. Da derartige Ketten eine praktische Bedeutung nicht besitzen, so sei hier nur auf die diesbezügliche Literatur verwiesen (89, 90).

Flüssigkeitsketten treten, wie man sieht, stets auf, wenn Lösungen einander berühren, deren Ionen verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten aufweisen. Sie sind vor allem dann sehr störend, wenn es sich darum handelt, Einzelpotentiale von Elektrodenvorgängen dadurch zu bestimmen, daß man die zu untersuchende Elektrode mit einer Normalelektrode zu einem galvanischen Element kombiniert, dessen EMK man mißt. In solchen Fällen werden die Resultate häufig dadurch ungenau, daß sich die EMK der Flüssigkeitskette, die an der Berührungsstelle der beiden Elektrolyte auftritt, seiner Größe nach nur schwer ermitteln läßt. Man kann die störende Flüssigkeitskette dann auf einen sehr geringen, die Messung nicht mehr beeinträchtigenden Wert herunterdrücken dadurch, daß man die Elektrolyte der beiden Elektroden nicht

direkt miteinander in Berührung bringt, sondern die konzentrierte Lösung eines Elektrolyten zwischen sie schaltet, in dem die Beziehung $l_K = l_A$ erfüllt ist. Für solche Zwecke haben sich gesättigte Lösungen von Chlorkalium (91) und Ammoniumnitrat (92) gut bewährt.

η) Die Konzentrationsketten.

Nach der *Nernst*'schen Formel

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$$

ist das Potential einer Metallelektrode bestimmt durch den elektrolytischen Lösungsdruck des Metalles und durch den osmotischen Druck der Metallionen in der angrenzenden Lösung. Durch die Aenderung eines dieser beiden Faktoren kann man auch das Potential ändern.

Erhöht man die Konzentration der Lösung, so verschiebt sich, wie oben gezeigt, das Potential nach positiven Werten. Bringt man daher zwei Elektroden des gleichen Metalles mit zwei verschieden konzentrierten Lösungen des betreffenden Metalles zusammen, so sind die Potentiale der beiden Elektroden voneinander verschieden und gegeben durch

$$\varepsilon_1 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p_1}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p_2}$$

wenn p_1 den osmotischen Druck der einen, konzentrierteren und p_2 jenen der verdünnteren Lösung bedeutet. Kombiniert man zwei solche Elektroden zu einem galvanischen Element, so zeigt diese sogenannte „Konzentrationskette" eine EMK, deren Größe, wenn man von der an der Berührungsstelle der beiden Lösungen auftretenden Flüssigkeitskette absieht, gegeben ist durch die Differenz der beiden Einzelpotentiale, also:

$$\text{EMK} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p_1} - \frac{RF}{nF} \ln \frac{P}{p_2} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

An Stelle der osmotischen Drucke können wir auch die Ionenkonzentrationen setzen und schreiben

$$\text{EMK} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2}. \quad (1)$$

Für den Fall eines einwertigen Metalles und für Zimmertemperatur erhält die Gleichung die Form

$$\text{EMK} = 0{,}0577 \log \frac{c_1}{c_2}. \quad (2)$$

Der positive Pol der Konzentrationskette liegt stets in der konzentrierteren Lösung. Die vorstehende Formel wurde von *Nernst* (84) und später von *Abegg* und *Cumming* (92) an Ketten der Anordnung

$$\underset{}{Ag} / \underset{c_1}{AgNO_3} / \underset{c_2}{AgNO_3} / Ag$$ geprüft.

Die von den letzteren bei 25° und unter Ausschaltung der auftretenden Flüssigkeitsketten gewonnenen Resultate zeigt die nachfolgende Zusammenstellung:

Konzentration der $AgNO_3$-Lösungen	Verhältnis der Ionenkonzentration aus den Leitfähigkeiten berechnet	$EMK = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2}$ berechnet Volt	EMK gefunden Volt
1/10 : 1/100 n	9,0 : 1	0,0563	0,0556
1/100 : 1/1000 n	9,6 : 1	0,0580	0,0579

Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment ist also durchaus befriedigend. Man kann die Formel (2) benutzen, um die unbekannte Ionenkonzentration c_2 zu berechnen, wenn c_1 bekannt und EMK gemessen ist. Auf diese Weise ist man in der Lage, die Löslichkeit sehr schwerlöslicher Metallsalze in Wasser zu bestimmen. Z. B. in dem Element

$$Ag / 0{,}1\ n\text{-}AgNO_3 / AgCl \text{ gesättigt} / Ag,$$

in dem eine wässerige Suspension von Chlorsilber mit einer 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung zu einer Konzentrationskette kombiniert ist, ist c_2 die Ag-Konzentration in der gesättigten Lösung des Chlorsilbers in Wasser. Diese kann man der Gesamtkonzentration des Chlorsilbers gleichsetzen, da die Dissoziation in der sehr verdünnten Lösung vollständig ist. Durch Bestimmung der EMK der Kette ist man daher in der Lage, die Löslichkeit des Chlorsilbers zu ermitteln.

Ferner sind Konzentrationsketten mit Erfolg verwendet worden bei der Bestimmung der sehr geringen Metallionenkonzentrationen, die in Komplexsalzlösungen auftreten. So bildet Silberzyanid mit Zyankalium in wässeriger Lösung ein Komplexsalz der Formel $K_2Ag(CN)_3$.

Dieses liefert gemäß dem Dissoziationsschema

$$K_2Ag(CN)_3 \rightleftarrows 2\,K^{\cdot} + Ag(CN)_3''$$
$$Ag(CN)_3'' \rightleftarrows Ag^{\cdot} + 3\,CN'$$

Silberionen, deren Konzentration das Potential einer in eine solche Lösung tauchenden Silberelektrode bestimmt. *Bodländer* und *Eberlein* (93) haben die EMK der Konzentrationskette

$$Ag / 1\ n\text{-}Ag^{\cdot} / 0{,}05\ n\ K_2Ag(CN)_3 \text{ in } 0{,}95\ n\text{-}KCN / Ag$$

bei 18° zu 1,327 Volt bestimmt. Daraus berechnet sich die Konzentration der Silberionen in der komplexen Zyanidlösung zu $1 \cdot 10^{-23}$ Grammionen $Ag^{\cdot}$ im Liter.

Ebenso wie mit Metallelektroden lassen sich mit Gaselektroden Konzentrationsketten herstellen. Denkt man sich zwei Wasserstoffelektroden in Lösungen verschiedener H-Ionenkonzentration eintauchend und kombiniert die beiden Elektroden zu einem galvanischen Element, so kann man die Anordnung zur Bestimmung von $H^{\cdot}$-Konzentrationen benutzen. Dieses Verfahren hat Anwendung gefunden zur Bestimmung des Dissoziationsgrades des reinen Wassers. Für die gemäß

$$H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'$$

verlaufende Dissoziation des reinen Wassers fordert das Massenwirkungsgesetz, daß ist

$$\frac{c_{H^{\cdot}} \cdot c_{OH'}}{c_{H_2O}} = k.$$

Da die Konzentration des nicht dissoziierten Wassers gegenüber den Konzentrationen der Ionen sehr groß und praktisch konstant ist, so kann man auch schreiben

$$c_{H^{\cdot}} \cdot c_{OH'} = k \cdot c_{H_2O} = K_w.$$

Dieser Ausdruck, den man als das „Ionenprodukt" des Wassers bezeichnet, muß nicht nur für reines Wasser, sondern auch für Lösungen Gültigkeit besitzen. Bestimmt man daher in einer Lösung bekannter OH'-Konzentration die Wasserstoffionenkonzentration, so kann man auch K_w berechnen. Für die Kette

$$Pt/H_2,\ 0{,}1\,n\,HCl/0{,}1\,n\,KOH,\ H_2/Pt$$

wurde unter Berücksichtigung der auftretenden Flüssigkeitskette bei 18° gefunden die EMK = 0,6951 Volt (412). Hieraus berechnet sich für das Verhältnis der $H^{\cdot}$-Konzentration c_1 der 0,1 n-Säure zu der $H^{\cdot}$-Konzentration c_2 der 0,1 n-Lauge

$$\frac{c_1}{c_2} = 10^{12{,}045} \text{ also } c_2 = c_1 \cdot 10^{-12{,}045}.$$

Setzt man für c_1 seinen Wert, der 0,0888 Grammionen $H^{\cdot}$ p. L. beträgt, ein, so ist $c_2 = c_{H^{\cdot}} = 0{,}0888 \cdot 10^{-12{,}045}$. In der Alkalilösung ist $c_{OH'} = 0{,}0892$ zu setzen, so daß sich ergibt

$$c_{H^{\cdot}} \cdot c_{OH'} = 0{,}0892 \cdot 0{,}0888 \cdot 10^{-12{,}045} = 0{,}716 \cdot 10^{-14} = K_w.$$

Hieraus berechnen sich die Ionenkonzentrationen des Wassers bei 18° zu

$$c_{H^{\cdot}} = c_{OH'} = \sqrt{K_w} = 0{,}85 \cdot 10^{-7}.$$

Eine interessante Art von Wasserstoffionenkonzentrationsketten ist in neuerer Zeit von *Palmaer* und *Melander* (94) untersucht worden. Bestimmt man die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit der wässerigen Lösungen der Elektrolyte von der Konzentration, so geht diese, wie dargetan (S. 13), in vielen Fällen durch ein Maximum. In Fig. 8 sind diese Verhältnisse graphisch dargestellt für eine wässerige Lösung von Lithiumchlorid, indem als Ordinaten die spezifische Leitfähigkeit, als Abszissen der Gehalt der Lösungen in Proz. LiCl aufgetragen sind. Wie man sieht, zeigt die Leitfähigkeitskurve ein Maximum bei einer Konzentration von etwa 18 Proz. LiCl. Zieht man jetzt, wie es in Fig. 8 geschehen ist, eine Parallele AB zur Abszissenachse, so schneidet diese die Leitfähigkeitskurve in den Punkten A und B, die gleicher Leitfähigkeit entsprechen und in der Figur bei Konzentrationen von etwa 6 bzw. 40 Proz. LiCl liegen. Die beiden korrespondierenden Lösungen A und B werden daher, wenn man von dem Unterschied der inneren Reibung absieht, gleiche Ionenkonzentrationen aufweisen. Ist

dies der Fall, so wird aber auch das Flüssigkeitspotential, das auftritt, wenn die beiden Lösungen aneinander grenzen, praktisch Null sein, wie *Palmaer* und *Melander* durch besondere Rechnungen wahrscheinlich machen.

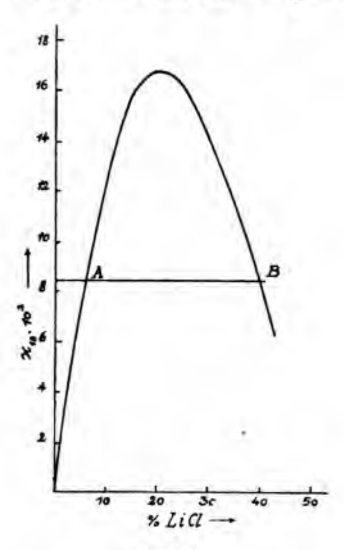


Fig. 8

Betrachtet man nun die Lösungen links des Leitfähigkeitsmaximums als solche, in denen Wasser das Lösungsmittel und das Salz der gelöste Stoff ist, und jene rechts des Leitfähigkeitsmaximums als solche, in denen das Salz das Lösungsmittel und das Wasser der gelöste Stoff ist, so wird man durch Bestimmung der Wasserstoffpotentiale in der Lage sein, einen Aufschluß über den Dissoziationszustand des Wassers in den beiden Lösungen zu gewinnen. Indem *Palmaer* und *Melander* bei 22 ° die EMK von solchen Wasserstoffionenkonzentrationsketten

$$^{-}\mathrm{Pt} / \mathrm{H_2},\ \text{verd. LiCl} / \text{konz. LiCl},\ \mathrm{H_2} / \mathrm{Pt}^{+}$$
$$c_2 \qquad\qquad\qquad c_1$$

bestimmten, erhielten sie die in folgender Uebersicht zusammengestellten Ergebnisse:

Normalität der Lithiumchloridlösung c_1	c_2	gemessene EMK in Volt
11,8	0,0	0,149
+ 11,8	+ 1,5	0,140
11,8	1,8	0,142
11,8	3,0	0,126
11,8	5,7	0,118
11,8	7,2	0,056

In allen Fällen lag der positive Pol der Kette in der konzentrierten Lösung. Die den Punkten A und B der Fig. 8 entsprechenden Werte sind in der Tabelle mit einem + versehen. Ketten, bei denen die Wasserstoffelektroden in verschieden konzentrierte Chlorkalziumlösungen tauchten, gaben EMK der gleichen Größenordnung. Berechnet man aus der EMK z. B. der Kette mit 11,8 n und 1,5 n LiCl das Verhältnis der H-Konzentrationen in diesen Lösungen, so ergibt sich, daß die 11,8 n LiCl-Lösung etwa 240 mal mehr H-Ionen enthält, als die 1,5 n-Lösung.

Bis jetzt wurden nur solche Konzentrationsketten diskutiert, die dadurch zustande kommen, daß in der Formel

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$$

p variiert wurde. Es mögen nun noch solche Ketten kurz erörtert werden, deren Auftreten auf der Aenderung des elektrolytischen Lösungsdruckes P beruht. Dieselben lassen sich leicht realisieren unter Verwendung von Gaselektroden. Benutzt man z. B. eine Wasserstoffelektrode, deren Potential [siehe Gleichung (4), S. 43] sich darstellen ließ durch

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0{,}0577}{2} \log \frac{c_{H^\cdot}^2}{c_{H_2}},$$

so hängt bei einer solchen c_{H_2}, die Konzentration des molekularen Wasserstoffes in der Umgebung der Elektrode — die ihrerseits die Konzentration des atomaren Wasserstoffes und damit dessen elektrolytischen Lösungsdruck bestimmt — ab vom Druck p des gasförmigen Wasserstoffes über dem Elektrolyten. Kombiniert man zwei in gleich konzentrierte Lösungen tauchende Wasserstoffelektroden, von denen die eine unter dem Wasserstoffdruck p_1, die andere unter dem Druck p_2 steht, so wird die Beziehung bestehen

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{c_{1\,H_2}}{c_{2\,H_2}},$$

wenn c_{1H_2} und c_{2H_2} die zugehörigen Wasserstoffkonzentrationen in der Umgebung der Elektroden sind, und die EMK einer solchen Kette wird bei Zimmertemperatur gegeben sein durch

$$\text{EMK} = \frac{0{,}0577}{2} \log \frac{c_{1\,H_2}}{c_{2\,H_2}} = \frac{0{,}0577}{2} \log \frac{p_1}{p_2},$$

d. h. wenn die Wasserstoffdrucke, unter denen die beiden Elektroden stehen, sich wie 10 zu 1 verhalten, beträgt die EMK $\frac{0{,}0577}{2} = 0{,}0289$ Volt, welcher Wert auch bei Drucken zwischen 1—700 Atm. experimentell bestätigt wurde (95). Der positive Pol liegt an der Elektrode, die unter dem niedrigeren Wasserstoffdruck steht.

Auch den elektrolytischen Lösungsdruck einer Metallelektrode kann man dadurch ändern, daß man nicht das reine Metall, sondern eine Legierung, z. B. eine Lösung des Metalles in Quecksilber als Elektrode benutzt.

Verwendet man z. B. verdünnte Lösungen unedler Metalle in Quecksilber, so wird in solchen Amalgamelektroden, wenn sie in die Lösung eines Salzes des unedleren Metalles tauchen, nur das unedlere Metall das Potential bestimmen, und zwar wird der elektrolytische Lösungsdruck desselben der Konzentration des Metalles im Amalgam proportional sein.

Zwei Amalgamelektroden, deren Konzentration an dem unedlen Metall verschieden ist, werden in Berührung mit Lösungen des unedlen Metalles eine Konzentrationskette ergeben, deren EMK sich nach einer analogen Formel berechnen läßt, wie die der zuletzt erörterten Wasserstoffkonzentrationskette (96, 97). Man kann Messungen mit derartigen Ketten benützen, um die Molekulargröße der in Quecksilber gelösten Metalle zu ermitteln (98), ferner, um das Auftreten von Mischkristallen (99) oder chemischen Verbindungen festzustellen (100).

ϑ) Die elektrometrische Titration.

Die Konzentrationsketten, bei denen an den beiden Polen des Elementes sich Lösungen verschiedener Ionenkonzentration befinden, haben in neuerer Zeit eine wichtige praktische Anwendung gefunden in dem Verfahren der elektrometrischen Titration. In seiner Anwendung auf die Titration von Säuren und Basen beruht das Verfahren auf folgender theoretischen Erwägung: Taucht eine Wasserstoffelektrode in eine Lösung von der unbekannten Wasserstoffionenkonzentration $\frac{1}{x}$, so ist, wenn man mit $p_{H^{\cdot}}$ den osmotischen Druck der Wasserstoffionen, mit P_H den elektrolytischen Lösungsdruck des Wasserstoffs bezeichnet, das Potential der Elektrode durch die *Nernst*'sche Formel gegeben, deren einfachste Form in diesem Falle für Zimmertemperatur lautet

$$\varepsilon = 0{,}0577 \log \frac{P_H}{p_{H^{\cdot}}}.$$

Das Potential der Normalwasserstoffelektrode ist dann, wenn die Wasserstoffionen ihres Elektrolyten den osmotischen Druck $p'_{H^{\cdot}}$ besitzen,

$$\pm 0{,}00 = 0{,}0577 \log \frac{P_H}{p'_{H^{\cdot}}}.$$

Eine aus den beiden Elektroden hergestellte Konzentrationskette zeigt dann die EMK:

$$\text{EMK} = 0{,}0577 \left(\log \frac{P_H}{p_{H^{\cdot}}} - \log \frac{P_H}{p'_{H^{\cdot}}}\right) = 0{,}058 \log \frac{p'_{H^{\cdot}}}{p_{H^{\cdot}}} = 0{,}058 \log x.$$

Es läßt sich also in einfachster Weise durch Bestimmung der EMK der Konzentrationskette die unbekannte Wasserstoffionenkonzentration $\frac{1}{x}$ bestimmen. In dieser Form findet das Verfahren z. B. Anwendung bei medizinischen Untersuchungen (101). Die Methode gibt nach neueren Angaben von *Harned* (102), sowie von *Thomas* und *Baldwin* (103) nicht eindeutige Resultate, wenn die $H^{\cdot}$-Konzentration verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure bei Gegenwart von Neutralsalzen gemessen wird. So

steigt z. B. die in der vorstehenden Weise gemessene H·-Konzentration von 0,1n-Lösungen der genannten Säuren um das zehnfache, wenn die Lösung gleichzeitig zweifach molar an Magnesiumchlorid oder vierfach molar an Lithiumchlorid ist. Die zugesetzten Salze wirken in diesem Falle so, als ob sie das Lösungsvolumen verminderten. Vielleicht beruhen diese Erscheinungen auf den gleichen Ursachen wie die von *Palmaer* und *Melander* untersuchten Wasserstoffkonzentrationsketten in verschieden konzentrierten Salzlösungen (siehe S. 53).

Bei der elektrometrischen Titration von Säuren und Basen handelt es sich nicht um die Bestimmung der H·- oder OH'-Konzentration, sondern um die Ermittelung des Gesamtsäure- bzw. Alkaligehaltes einer Lösung. Verfolgt man, wie dies zuerst von *W. Böttger* ausgeführt wurde (104), den Verlauf des Wasserstoffpotentials in einer Säure, der wachsende Mengen von Alkali zugesetzt werden, so erhält man bei graphischer Darstellung der Ergebnisse Kurven, wie sie in Fig. 9 wiedergegeben sind.

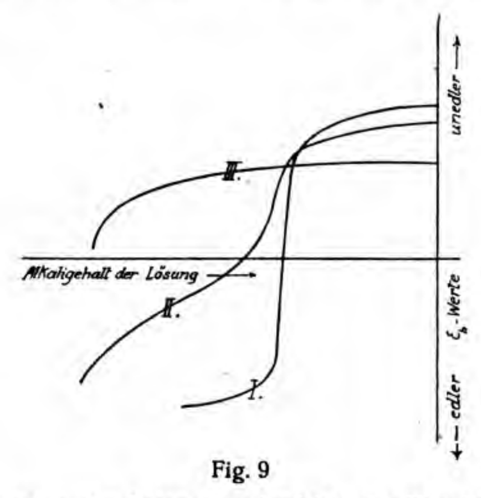


Fig. 9

Die Kurve I zeigt den Potentialverlauf bei der Titration einer starken Säure mit einer starken Basis. Hierbei besteht die Wirkung des Laugenzusatzes nur darin, daß die OH' einen Teil der H· der praktisch vollständig dissoziierten Säure zu dem praktisch undissoziierten Wasser neutralisieren. Im Sinne der *Nernst*'schen Formel muß sich das Potential proportional dem Logarithmus der noch vorhandenen Wasserstoffionenkonzentration während der Titration nach unedleren Werten verschieben. Es wird sich also zunächst ganz allmählich ändern und im Sinne der logarithmischen Funktion erst in der Nähe des Neutralisationspunktes wesentlich unedleren Werten zustreben. Auf der bilogarithmischen Kurve, die so von dem Potential durchlaufen wird, bezeichnet der Wendepunkt der Kurve gleichzeitig den Punkt der genauen Neutralisation.

Titriert man eine schwache Säure mit einer starken Basis, so erhält man die flacher verlaufende Kurve II, deren Form darauf beruht, daß das

durch den Laugenzusatz gebildete Neutralsalz der schwachen Säure stark dissoziiert ist und seinerseits die Dissoziation der freien Säure zurückdrängt. Auch in solchen Fällen wird man noch bei Innehaltung bestimmter Versuchsbedingungen elektrometrisch titrieren können.

Eine elektrometrische Titration ist nicht mehr durchführbar, wenn die zu titrierende Säure so schwach ist, daß das bei der Titration gebildete Alkalisalz hydrolytisch dissoziiert ist. Dann wird der Verlauf des Potentials durch die Konzentration des bei der Hydrolyse auftretenden Alkalis bestimmt werden, und man erhält Kurven von der Form III.

Bei der praktischen Ausführung der elektrometrischen Titration von Säuren und Basen, deren man sich in der Regel nur dann bedienen wird, wenn, wie bei stark gefärbten Flüssigkeiten, die einfachen Titrationsmethoden versagen, benutzt man in der Regel nicht die Normalwasserstoffelektrode, sondern die Normalkalomelelektrode zum Aufbau der Kette. *Sand* und *Law* (105) haben das Verfahren zur Titration des Säuregehaltes in dunkelgefärbten Gerbbrühen verwendet.

Eine vielseitige Anwendung findet die elektrometrische Titration neuerdings bei Fällungsanalysen. Setzt man zu der Kette

$$Ag / 0{,}1\ n\text{-}AgNO_3 / 0{,}1\ n\text{-}AgNO_3 / Ag,$$

die die EMK Null besitzt, auf der einen Seite wachsende Mengen Chlorkalium zu, so wird Chlorsilber ausgefällt und die EMK wird mit wachsendem Zusatz von Chlorkalium ansteigen, und zwar wiederum um so stärker, je näher man sich beim Titrationspunkt befindet. Nach Ueberschreiten desselben wird nur noch ein geringer Anstieg der EMK bei Zusatz von KCl eintreten, so daß man auf diese Weise den Titrationsendpunkt bestimmen kann. Das Verfahren wurde zuerst von *Behrend* (106) angegeben und ist neuerdings von *W. D. Treadwell* (107) zur Titration von Alkalizyaniden und von *Dutoit* (108) zur Bestimmung von Gold, Silber, Jodionen usw. verwandt.

Eine interessante Anwendung der elektrometrischen Titration ist von *E. Müller* und seinen Schülern (109) zur Bestimmung gewisser Metalle ausgearbeitet. Setzt man in der Kette

$$Pt / ZnSO_4\text{-Lösung} / n\text{-}KCl,\ HgCl / Hg$$

der Zinksulfatlösung steigende Mengen Kaliumferrozyanidlösung zu, so wird das sehr schwer lösliche Salz $K_2Zn_3(FeCy_6)_2$ ausgefällt. Setzt man der Ferrozyanidlösung von vornherein etwas Ferrizyanid zu, so wird beim Ausfällen des schwerlöslichen Zinksalzes, solange noch Zinksulfat im Ueberschuß vorhanden ist, die Platinelektrode das Oxydationspotential Ferrozyanid/Ferrizyanid zeigen, dessen Lage von der Löslichkeit der von Zink mit Ferro- und Ferrizyanid gebildeten Niederschläge abhängt. Das Potential der Platinelektrode ändert sich dabei, wie sich gezeigt hat, mit wachsendem Zusatz der Eisenzyanidlösung nur wenig nach der positiven Seite. Ist der Titrationsendpunkt erreicht, so gelangt bei weiterem Zusatz von Ferrozyanid dieses gegenüber den kleinen in der Lösung befindlichen Ferrizyanidmengen stark in den Ueberschuß, und die Folge ist, daß ein plötzlicher Potentialabfall nach weit negativeren Werten eintritt.

Auf diese Weise läßt sich das Zink sehr genau titrieren, und auch Zink und Kadmium können unter Innehaltung bestimmter Arbeitsbedingungen nebeneinander titriert werden.

Der Einführung der elektrometrischen Titration in den praktischen Laboratoriumsbetrieb hat bisher häufig der Umstand im Wege gestanden, daß zu ihrer Ausführung die genaue Bestimmung elektromotorischer Kräfte notwendig war, die eine nicht ganz einfache Apparatur erforderte. Man hat deshalb neuerdings versucht, die Ermittlung der EMK durch einfache Messungen der Klemmenspannung mit einem genauen Zeigervoltmeter von hinreichend hohem Widerstand zu ersetzen (110, 111, 112). Von *W. D. Treadwell* ist dieses Verfahren zu einer exakten Titrationsmethode dadurch ausgebaut, daß er die Anfangs- und Endstoffe der Lösung in geeigneter Weise zu einer Konzentrationskette kombinierte und die Klemmenspannung derselben im Verlauf der Titration mit einem Millivoltmeter verfolgte. Dann war der Endpunkt der Titration dadurch gekennzeichnet, daß die Klemmenspannung der Kette Null wurde, so daß, wenn man mit einem Tropfen der zuzusetzenden Lösung übertitrierte, der Zeiger des Voltmeters den Nullpunkt nach der der vorherigen entgegengesetzten Seite durchschritt.

Soll z. B. eine Silbernitratlösung mit Kochsalzlösung titriert werden, so baut man die Kette auf

$$Ag/AgNO_3/AgCl/Ag.$$

Ist durch Zusatz von Kochsalzlösung zur Silbernitratlösung sämtliches Silber ausgefällt, so hat die Kette die Form

$$Ag/AgCl/AgCl/Ag,$$

deren Klemmspannung den Wert Null besitzt. Das Verfahren ist von *Treadwell* und seinen Schülern (113, 114) zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff, Merkuroion und Kuproion ausgearbeitet, bei Verwendung von Platinelektroden läßt es sich auch in der Alkalimetrie und Azidimetrie, sowie zu Titrationen mit Dichromat oder Permanganat verwenden[1]).

2. Die technisch angewandten galvanischen Elemente.

a) Primärelemente.

Handelt es sich darum, ein galvanisches Element für den praktischen Gebrauch zu schaffen, so sollte ein solches neben einer möglichst hohen EMK und möglichst großer Kapazität (vgl. S. 24) noch die Eigenschaft aufweisen, daß man ihm große Stromstärken entnehmen kann, ohne daß die Klemmenspannung, d. i. die bei Stromentnahme an den Klemmen des Elementes gemessene Spannung, wesentlich kleinere Werte annimmt, als die EMK. Rein physikalisch besteht zwischen der EMK und der

---

[1]) Eine gründliche Einführung in die Theorie und Praxis der elektrometrischen Maßanalyse, sowie die vollständige Literatur dieses Gebietes findet man in: Erich Müller, Die elektrometrische Maßanalyse, Verlag von Theodor Steinkopff (1921).

Klemmenspannung eines Elementes folgende Beziehung: Verbinden wir die beiden Pole eines galvanischen Elementes E durch einen äußeren Stromkreis vom Widerstand W_a (s. Fig. 10) und ist W_i der innere Widerstand des Elementes, d. i. derjenige Widerstand, den der Strom im Innern des Elementes zu überwinden hat, so gilt nach einem bekannten Prinzip der Elektrizitätslehre die Gleichung

$$\mathrm{EMK} : \mathrm{K} = (W_i + W_a) : W_a,$$

$$\mathrm{K} = \mathrm{EMK} \frac{W_a}{W_i + W_a},$$

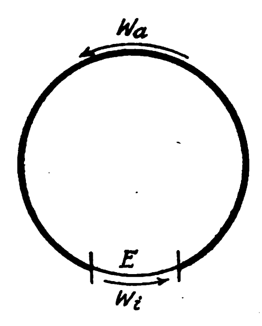


Fig. 10

Hierin bedeutet K die Klemmenspannung und EMK die elektromotorische Kraft des Elementes. Wie man sieht, unterscheidet sich K um so mehr von EMK, je größer W_i ist. Ein technisch brauchbares Element sollte daher einen möglichst kleinen inneren Widerstand aufweisen.

Es ist jedoch nicht der innere Widerstand allein, der die Differenz zwischen EMK und K bestimmt. Vielmehr spielt hierbei noch ein Phänomen eine große Rolle, das man allgemein als Polarisation bezeichnet, und das sich in der Weise äußert, daß die Klemmenspannung eines Elementes häufig bei länger dauernder Stromentnahme mit der Zeit rasch abnimmt. Nach der Größe der Polarisation, die bei ihrem Gebrauch auftritt, hat man die praktisch verwendeten Typen in konstante und inkonstante Elemente unterschieden, je nachdem, ob sie bei Stromentnahme starke oder geringe Polarisation zeigen.

Wir haben zwei Arten von Polarisation zu unterscheiden: Betrachten wir zunächst das *Daniell*-Element, so kommt in diesem die Stromlieferung dadurch zustande, daß gemäß

$$Zn + CuSO_4 \rightarrow Cu + ZnSO_4$$

an der negativen Zinkelektrode Zinkionen in Lösung gehen und an der positiven Kupferelektrode Kupfer abgeschieden wird. Hierdurch wird die Zinksulfatlösung konzentrierter und die Kupfersulfatlösung verdünnter, und es muß, im Sinne der *Nernst*'schen Formel, das Zinkpotential positiver und das Kupferpotential negativer werden, es wird also die EMK, die ja nach früheren Erörterungen durch die Differenz der beiden Einzelpotentiale gegeben ist, und damit auch die Klemmenspannung des *Daniell*-

Elementes während der Stromentnahme abnehmen. Die in der geschilderten Weise auftretende Polarisation bezeichnet man, da sie in Konzentrationsänderungen der die Elektroden umgebenden Elektrolyte ihre Ursache hat, als Konzentrationspolarisation. Die Verminderung der Klemmenspannung, die durch sie entsteht, ist nur von kleinem Betrage, da ja selbst eine Konzentrationsänderung des Elektrolyten um die zehnfache Größe der Anfangskonzentration das Potential einer Elektrode nach der *Nernst*'schen Formel nur um 0,029 Volt verschieben würde. Man rechnet deshalb das *Daniell*-Element zu den konstanten Elementen.

Die vorstehenden Ausführungen setzen voraus, daß die stromliefernden chemischen Prozesse im *Daniell*-Element mit so großer Geschwindigkeit verlaufen, daß sie auch bei stärkerer Stromentnahme die im Sinne des *Faraday*'schen Gesetzes notwendigen Mengen der reagierenden Stoffe umsetzen. Das ist beim *Daniell*-Element der Fall, da in ihm die Vorgänge

$$Zn \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + 2\ominus$$

und

$$Cu^{\cdot\cdot} \rightarrow Cu + 2\oplus$$

eine sehr große Geschwindigkeit besitzen, trifft aber keineswegs immer zu. Von *Foerster* und seinen Mitarbeitern (s. S. 110) wurde festgestellt, daß bei den Metallen Eisen, Nickel und Kobalt der Uebergang in ihre Ionen und die Abscheidung aus ihren Lösungen Vorgänge sind, die nur mit begrenzter Geschwindigkeit verlaufen. Würde man eine Elektrode aus einem dieser Metalle an Stelle des Zinks im *Daniell*-Element verwenden, so würde schon bei geringen Stromstärken die Geschwindigkeit des stromliefernden chemischen Prozesses eine zu kleine werden und ein starkes Absinken der Klemmenspannung, also eine erhebliche Polarisation eintreten. Diese Art der Polarisation, die in der begrenzten Reaktionsgeschwindigkeit der chemischen Prozesse ihre Ursache hat, bezeichnet man nach dem Vorschlage von *Foerster* als chemische Polarisation (115). Es sollten also elektrochemische Reaktionen von begrenzter Geschwindigkeit in galvanischen Elementen tunlichst nicht verwandt werden.

Damit die EMK des benutzten galvanischen Elementes eine möglichst große wird, muß man eine Elektrode von hohem negativen Potential mit einer solchen von stark positivem Potential kombinieren. Als negative Elektrode verwendet man ganz allgemein das Zink. Dieses gibt gegenüber dem Kupfer im *Daniell*-Element eine EMK von ca. 1,1 Volt. In der praktischen Ausführung des Elementes sind die Elektroden in der Regel so angeordnet, daß konzentrisch in einem zylindrischen Glasgefäß eine ebenfalls zylindrische Tonzelle steht, die die Kupfersulfatlösung und eine meist aus Kupferblech gebogene zylindrische Kupferelektrode aufnimmt, während der Raum zwischen Tonzelle und Glaswand die Zinksulfatlösung und eine zylindrische Zinkelektrode enthält. Im Interesse einer hohen EMK macht man die Kupfersulfatlösung möglichst konzentriert, und die Zinksulfatlösung möglichst verdünnt. An Stelle der letzteren verwendet man auch häufig verdünnte Schwefelsäure oder besser Magnesiumsulfatlösung. Eine solche nimmt zu Beginn der Stromentnahme aus der Elektrode Zinkionen auf und verhält sich dann wie eine sehr verdünnte

Zinksulfatlösung. Wird verdünnte Schwefelsäure als Elektrolyt an der Zinkelektrode benützt, so muß man diese amalgamieren. Hierdurch wird die freiwillige Auflösung des Zinks unter Wasserstoffentwicklung stark hintangehalten.

Ein großer Nachteil des *Daniell*-Elementes in der geschilderten Anordnung ist die Notwendigkeit des Diaphragmas. Durch dieses wird einerseits der innere Widerstand des Elementes hoch — er beträgt bei den gebräuchlichen Typen bei Zimmertemperatur etwa 5 Ohm —, anderseits wird durch dasselbe eine vollkommene Trennung der beiden Elektrolyte nicht erreicht. Dieselben diffundieren ineinander, wenn das Element nicht gebraucht wird, und die Folge ist, daß auf der Zinkelektrode sich Kupfer niederschlägt.

Meidinger hat eine Anordnung des *Daniell*-Elementes angegeben, bei der ein Diaphragma entbehrlich ist (s. Fig. 11).

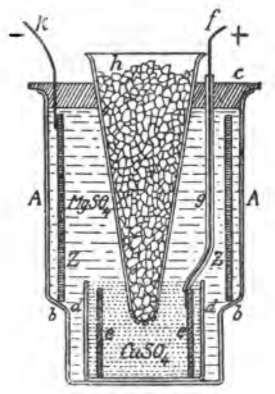


Fig. 11

Das Elementglas A, das einen unten verjüngten Teil b aufweist, enthält im unteren Teil das Glasgefäß d, in dem sich die Kupferkathode[1]) e und gesättigte Kupfersulfatlösung befindet. Die zylindrische Zinkelektrode Z ruht auf der Verjüngungsstelle des Elementglases. Sie ist umgeben von ca. zehnprozentiger Magnesiumsulfatlösung, die über die Kupfersulfatlösung geschichtet ist und auch das Glasgefäß d umgibt. In die Kupfersulfatlösung taucht ein unten mit Oeffnungen versehener Trichter h, der mit kristallisiertem Kupfersulfat gefüllt ist. Die Stromableitung g der Kupferelektrode ist isoliert durch die Magnesiumsulfatlösung hindurchgeführt. Wird durch die Stromentnahme die Kupferlösung verdünnt,

[1]) Bei konsequenter Durchführung der Nomenklatur der Elektroden (vgl. S. 1) bezeichnet man als Kathode denjenigen Pol eines galvanischen Elementes, an dem bei der Stromentnahme die Kationen entladen werden, während die Anode der Pol ist, an dem die Kationen in Lösung gehen. Es ist also im Falle des Daniell-Elementes der positive Kupferpol die Kathode, der negative Zinkpol die Anode. In einem galvanischen Element fließt, ebenso wie bei der Elektrolyse, der positive Strom im äußeren Stromkreis von der Kathode zur Anode.

so steigt diese in dem Trichter nach oben, während gesättigte Lösung nach unten sinkt. Die EMK des *Meidinger*-Elementes wird zu 1,18 Volt angegeben, es findet noch heute im Eisenbahnsignalwesen Verwendung (116).

Bei der Mehrzahl der heute noch im Gebrauch befindlichen Elemente kombiniert man eine Zinkelektrode mit einer stark positiven Oxydationsreduktionselektrode. Denkt man sich das Element aufgebaut

$$-\mathrm{Zn/verd.}\ H_2SO_4/\mathrm{Kohle}+,$$

so kann dasselbe Strom liefern, indem am negativen Pol das Zink in Lösung geht und an der Kohle Wasserstoff abgeschieden wird gemäß

$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2.$$

Der Wasserstoff umkleidet die Kohleelektrode und wird auch an dieser entweichen. Da jedoch zur elektrolytischen Wasserstoffentwicklung ein gewisser Energiebetrag, d. h. ein gewisser Spannungsaufwand notwendig ist, den wir später (s. S. 111) bei der Erörterung der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung als die Ueberspannung des Wasserstoffs kennen lernen werden, so wird infolge dieses Verhaltens des Wasserstoffs eine erhebliche Polarisation des Elementes auftreten. Um diese zu vermeiden, muß man die Kohle mit einem Oxydationsmittel umgeben, das den Zweck hat, den Wasserstoff zu Wasser zu verbrennen und so die Polarisation zu vermeiden. Oxydationsmittel, die diesen Zweck erfüllen, bezeichnet man als Depolarisatoren. So nennt man auch ganz allgemein Stoffe, die die an den Elektroden stattfindenden elektrochemischen Vorgänge soweit katalytisch beschleunigen, daß eine Polarisation nicht eintritt.

Die Zahl der Depolarisatoren, die für diesen Zweck in Betracht kommen, ist ziemlich groß; in der nachfolgenden Tabelle XI sind eine Anzahl mit ihren Oxydationspotentialen aufgeführt (117):

Tabelle XI.
Potentiale von Oxydationsmitteln gegenüber einer unangreifbaren Elektrode.

Oxydationsmittel	ε_h in Volt
CuO in n-$NaOH$	—0,1
Ni_2O_3 in 2,8 n-KOH	+0,48
HNO_3 sechsprozentig	+0,92
n-$KClO$	+0,94
HNO_3 35 prozentig	+1,09
HNO_3 66 prozentig	+1,12
n-CrO_3 in H_2SO_4	+1,20
HNO_3 95 prozentig	+1,22
n-$HClO_3$	+1,38
MnO_2 in 0,5 n-H_2SO_4 + 0,05 n-$MnSO_4$	+1,46
n-$KMnO_4$	+1,52
n-$Ce(SO_4)_2$ in H_2SO_4	+1,55
PbO_2 in n-H_2SO_4	+1,59

Von den in der Tabelle XI aufgeführten Depolarisatoren sind sowohl flüssige, wie solche in fester Form verwendbar.

Die Benutzung der Salpetersäure als Depolarisator hat zuerst *Grove* vorgeschlagen in dem nach ihm benannten Element

$$\text{amalgamiertes Zn}/10\text{ Proz. } H_2SO_4/\text{konz. } HNO_3/Pt.$$

Die Schwefelsäure und die Salpetersäure sind voneinander durch ein Tondiaphragma getrennt. Bei der Stromentnahme wird der am Platin entladene Wasserstoff durch die Salpetersäure oxydiert, etwa nach

$$H_2 + 2HNO_3 \rightarrow 2NO_2 + 2H_2O,$$

doch verläuft die Depolarisation nicht genau nach vorstehender Gleichung, da die Reduktion der Salpetersäure, wenn das Element nahezu erschöpft ist, bis zum Ammoniak gehen kann.

Bunsen hat im *Grove*'schen Element als Kathode an Stelle des Platins die wohlfeilere Kohle verwandt. Die EMK des *Bunsen-Grove*'schen Elementes ist abhängig von der Salpetersäurekonzentration; für rauchende Salpetersäure beträgt sie etwa 1,96 Volt, mit 45—65 prozentiger Säure 1,8 bis 1,9 Volt. Der innere Widerstand des Elementes ist trotz des Diaphragmas gering, da die Lösung sehr gut leitet, er beträgt 0,1—0,2 Ohm, so daß man dem Element ohne erheblichen Spannungsabfall starke Ströme entnehmen kann, zumal die depolarisierende Wirkung der Salpetersäure eine ausgezeichnete ist, namentlich nachdem sich bei der Stromentnahme etwas salpetrige Säure gebildet hat. Ein großer Uebelstand des *Bunsen*-Elementes ist das Auftreten der Oxyde des Stickstoffes bei der Stromentnahme, die dabei in braunen Dämpfen entweichen.

In dem Chromsäureelement dient als flüssiger Depolarisator die Chromsäure, der Elektrolyt besteht aus einer Lösung von 10 Proz. Kalium- oder Natriumbichromat und 10 Proz. Schwefelsäure, als Anode benutzt man Zink, als Kathode Kohle, ein Diaphragma ist nicht erforderlich. Da jedoch das Zink vom Elektrolyten im Ruhezustand etwas angegriffen wird, ist die Zinkelektrode, die an beiden Seiten von je einer Kohleelektrode umgeben ist, so angeordnet, daß sie aus dem Elektrolyten herausgezogen werden kann. Der Depolarisationsvorgang am positiven Pol führt zur Bildung von Chromisalz gemäß

$$Cr_2O_7'' + 14H^{\cdot} \rightarrow 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 7H_2O + 6\oplus,$$

das in Form des ziemlich schwer löslichen Kaliumchromalauns in dem erschöpften Element auskristallisiert.

Die EMK des Chromsäureelementes beträgt etwa 2 Volt, sie ist ein wenig höher als die des *Bunsen*-Elementes, dagegen ist es leichter polarisierbar als dieses.

Die vorgenannten Elemente mit flüssigem Depolarisator erlauben, da sie eine relativ geringe Polarisation aufweisen, die Entnahme größerer Stromstärken auch bei längerer Stromentnahme. Bei den Elementen mit festem Depolarisator ist im allgemeinen die Depolarisationsgeschwindigkeit eine kleinere und demgemäß die Polarisation eine stärkere. Dies gilt vor allem von dem weiter unten zu besprechenden *Leclanché*-Element.

Als ein ausgezeichneter fester Depolarisator hat sich das Kupferoxyd in Alkalilauge erwiesen, das in dem zuerst von *Lalande* angegebenen Element

Cu, CuO, Natronlauge/Zn

zur Anwendung gelangt. Das *Lalande*-Element wurde von *Edison* weiter ausgebildet und in Deutschland von der Firma *Umbreit* & *Matthes* in Leipzig als Kupronelement und von *Wedekind* in Hamburg als *Wedekind*-Element in den Handel gebracht.

Der stromliefernde Vorgang im *Lalande*-Element ist wieder darzustellen durch die Reaktionsgleichungen

$$Zn \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + 2\ominus$$
$$2H^{\cdot} \rightarrow H_2 + 2\oplus.$$

Der an der Kathode auftretende Wasserstoff wird durch das Kupferoxyd oxydiert gemäß

$$H_2 + CuO \rightarrow Cu + H_2O,$$

d. h. es geht das als Depolarisator dienende Kupferoxyd während der Stromlieferung in metallisches Kupfer über.

Die an der Anode auftretenden Zinkionen sind neben den Hydroxylionen der als Elektrolyt verwendeten Natronlauge nicht beständig, sondern setzen sich mit diesen ins Gleichgewicht nach

$$Zn^{\cdot\cdot} + 3OH' \rightleftarrows ZnO_2H' + H_2O,$$

d. h. es bildet sich das Anion des Natriumzinkates $NaHZnO_2$ und die Konzentration der Zinkionen des Elektrolyten ist durch das vorstehende Gleichgewicht bestimmt. Diese ist eine außerordentlich kleine, und demgemäß ist das Potential des Zinks gegenüber dem stark alkalischen Elektrolyten stark negativ. So wurde z. B. das Potential des Zinks gegen eine 0,01 n-Zinkatlösung in n-NaOH bei Zimmertemperatur zu $\varepsilon_h =$ — 1,19 Volt bestimmt (118). Da das Potential des Kupferoxydes gegenüber n-NaOH den Wert $\varepsilon_h = -0{,}1$ Volt (vgl. Tab. XI) aufweist, so berechnet sich hieraus die EMK des *Lalande*-Elementes zu 1,0—1,1 Volt, ein Wert, der auch bei den technischen Typen gemessen wird.

Die technischen Ausführungen des *Lalande*-Elementes unterscheiden sich voneinander durch die Anordnung der Kupferoxydkathoden. Beim Kupronelement dient als Gefäß ein mit Hartgummideckel versehener parallelepipedischer Glastrog, in dem eine Zinkplatte zwischen zwei Kupferoxydelektroden angeordnet ist; zur Herstellung der letzteren werden Kupfernetze mit Kupferoxyd umpreßt, das unter Beimengung von 5 bis 10 Proz. Chlormagnesium gepreßt und geglüht worden ist (119). Beim *Wedekind*-Element dient das Elementgefäß selbst als Träger des Kupferoxydes. Dasselbe besteht aus starkem Gußeisen und ist an seinen beiden Breitseiten ausgebaucht. Die Ausbauchung ist mit Nuten versehen, in deren Vertiefung das Kupferoxyd eingepreßt wird. Die Innenseite des Gefäßes ist galvanisch verkupfert, um einen guten Kontakt des Trägers mit dem Kupferoxyd zu gewährleisten. Als Elektrolyt wird 15 bis 18 prozentige Natronlauge benützt, der etwas Natriumthiosulfat zugesetzt ist.

Die Klemmenspannung des Elementes beträgt bei Verwendung frischer Lauge 1,0—1,1 Volt, sie sinkt aber bald, nachdem die Lauge mit Zink gesättigt ist, auf 0,85 Volt und die weitere Stromentnahme erfolgt mit einer Spannung von 0,7—0,8 Volt. Die Ursache dieser geringen Klemmenspannung liegt wahrscheinlich bei der Kupferoxydelektrode, an der nach Versuchen von *Johnson* (120) während der Stromentnahme ein Potential von ungefähr $\varepsilon_h = -0{,}4$ Volt herrscht.

Die Elemente vom Typus der *Lalande*-Zelle erlauben die Entnahme starker Ströme; eine von *Wedekind* gebaute Zelle hat bei einem Gesamtgewicht von 50 kg und einer Entladestromstärke von 10 Ampere eine Kapazität von 1000 Amperestunden. Ein großer Vorzug der Elemente besteht darin, daß die Kupferoxydplatte, wenn sie bei der Stromentnahme größtenteils zu Kupfer reduziert ist, durch den Luftsauerstoff leicht wieder oxydiert werden kann. Diese Regenerierung geschieht durch Lagern an einem warmen Ort in 15—20 Stunden, oder auch in wesentlich kürzerer Zeit durch Erhitzen an der Luft auf 140—150°. Die Möglichkeit der Entnahme relativ starker Ströme und der Regenerierbarkeit des Depolarisators läßt derartige Elemente als die geeignetste Stromquelle für solche Fälle erscheinen, in denen das Fehlen einer Elektrizitätszentrale die Verwendung von Akkumulatoren unmöglich macht.

Ein Element mit festem Depolarisator, das in der Schwachstromtechnik die vielseitigste Verwendung findet, ist das *Leclanché*-Element, in dem in der Anordnung

amalgamiertes Zink/10 — 20 prozentige NH_4Cl-Lösung/MnO_2-Kohle

das Mangandioxyd den festen Depolarisator bildet. Dieser wirkt in der Weise, daß er den durch den stromliefernden Vorgang nach

$$Zn \rightarrow Zn^{\cdot\cdot} + 2\ominus$$

und

$$2\,OH' + 2\,H^{\cdot} \rightarrow H_2 + 2\,OH' + 2\oplus$$

auftretenden Wasserstoff oxydiert, etwa gemäß

$$2\,MnO_2 + H_2 \rightarrow Mn_2O_3 + H_2O.$$

Bei der Stromlieferung wird, wie man sieht, die OH'-Konzentration am Braunsteinpol erhöht. Dies hat eine doppelte Wirkung: Das Oxydations-Reduktionspotential des Braunsteins hängt, wie früher (S. 45) erörtert, von der Wasserstoffionenkonzentration des Elektrolyten in der Weise ab, daß es mit wachsender $H^{\cdot}$-Konzentration positiver wird, in unserem Falle, wo die OH'-Konzentration zunimmt, geht es also auf negativere Werte zurück. Ferner wird die auftretende Alkalität im Sinne der Gleichungen

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + Cl'$$

$$NH_4^{\cdot} + OH' \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_3 + H_2O$$

Ammoniak bilden, während die von den $NH_4^{\cdot}$ verlassenen Cl' mit den Zinkionen zu $ZnCl_2$ zusammentreten. Von dem freien Ammoniak entweicht ein kleiner Teil in die Atmosphäre, während der größere Teil im Sinne der Gleichung

$$ZnCl_2 + 2\,NH_3 \rightleftarrows Zn(NH_3)_2Cl_2$$

das schwerlösliche komplexe Salz der vorstehenden Zusammensetzung bildet, dessen harte Kristalle in jedem, längere Zeit im Gebrauch befindlichen *Leclanché*-Element sich ausscheiden. Demgemäß ist der Hauptvorgang, der sich im stromliefernden Element vollzieht, darstellbar durch die Bruttogleichung

$$Zn + 2NH_4Cl + 2MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 + Zn(NH_3)_2Cl_2 + H_2O.$$

Die *Leclanché*-Zelle ist ein typischer Vertreter der inkonstanten Elemente mit festem Depolarisator, da sie bei längerer Stromentnahme sich ziemlich stark polarisiert. Die Ursache der Polarisation ist an der Mangandioxydkathode zu suchen, deren Potential, da sie sich in einem von vornherein neutralen Elektrolyten befindet, durch die auftretende Alkalität sehr stark verändert wird. Da die Hydroxylionen bei der Stromlieferung nicht so schnell von der Elektrode fortdiffundieren können, wie sie gebildet werden, so drücken sie die Klemmenspannung herunter. Läßt man ihnen jedoch hierzu Zeit, so erholt sich das Element und es behält, wenn es mit längeren Zwischenräumen immer nur kurz beansprucht wird, lange Zeit eine konstante Klemmenspannung, so daß es für derartige Zwecke wie z. B. elektrische Klingelleitungen, vielseitige Verwendung findet.

Die Form, in der das *Leclanché*-Element praktisch verwendet wird, ist folgende: In einem Glaszylinder steht, der Wand anliegend, die negative Elektrode, ein Zylinder aus Zinkblech. Innerhalb derselben steht, konzentrisch angeordnet, ein Kohlenstab, der mit einem Gemisch von Braunstein und gutleitender Kohle oder Graphit umpreßt ist, das sich häufig, um das Abfallen von festen Teilchen zu verhindern, in einem Beutel befindet. Der Zusatz von Graphit bzw. Kohle zum Depolarisator erfolgt, weil der Braunstein eine zu geringe Leitfähigkeit besitzt. Bei dieser Anordnung, bei der die Entfernung der Elektroden voneinander eine geringe ist, ist der innere Widerstand klein, er beträgt bei neueren Typen 0,05—0,1 Ohm, die EMK des Elementes ist 1,5 Volt.

Eine besondere, außerordentlich verbreitete Form der *Leclanché*-Zelle sind die sog. Trockenelemente, die dadurch gekennzeichnet sind, daß in ihnen der Elektrolyt, der aus einer Lösung von Chlorammonium mit verschiedenen hygroskopischen Zusätzen besteht, durch Mehl oder sonstige poröse Massen verdickt ist, so daß man die Elemente hermetisch verschließen und sie in jeder beliebigen Lage benutzen kann. Die Elemente, die auch in größeren Typen gebaut werden und bei der Reichspostverwaltung im Telephonbetrieb verwendet werden, werden im größten Maßstabe gebraucht in Form der Taschenlampenbatterien. An einer solchen soll daher ihre Konstruktion erörtert werden (121).

In den üblichen Taschenlampenbatterien sind drei *Leclanché*-Trockenelemente hintereinander geschaltet (s. Fig. 12).

Die einzelnen Elemente bestehen aus je einer becherförmigen Zinkanode, die gleichzeitig Behälter ist. Als positiver Pol dient ein zylindrischer Kohlestift, der mit dem Gemisch von feingepulvertem Braunstein und Graphit umpreßt und mit Gazestoff umwickelt ist. Die Kathode steht konzentrisch in dem Zinkbecher, von dem sie isoliert wird, und der

schmale Zwischenraum zwischen den Elektroden nimmt den verdickten Elektrolyten auf. Die Elektroden sind mit metallischen Zuführungen versehen, für beste Isolation der einzelnen Pole voneinander ist Sorge getragen durch Vergießen der fertigen mit Pappe umhüllten Batterie mit Asphalt. In der Fig. 12 ist oben die von ihrer Hülle befreite Batterie zu sehen, links unten der aufgeschnittene Zinkzylinder eines Elementes,

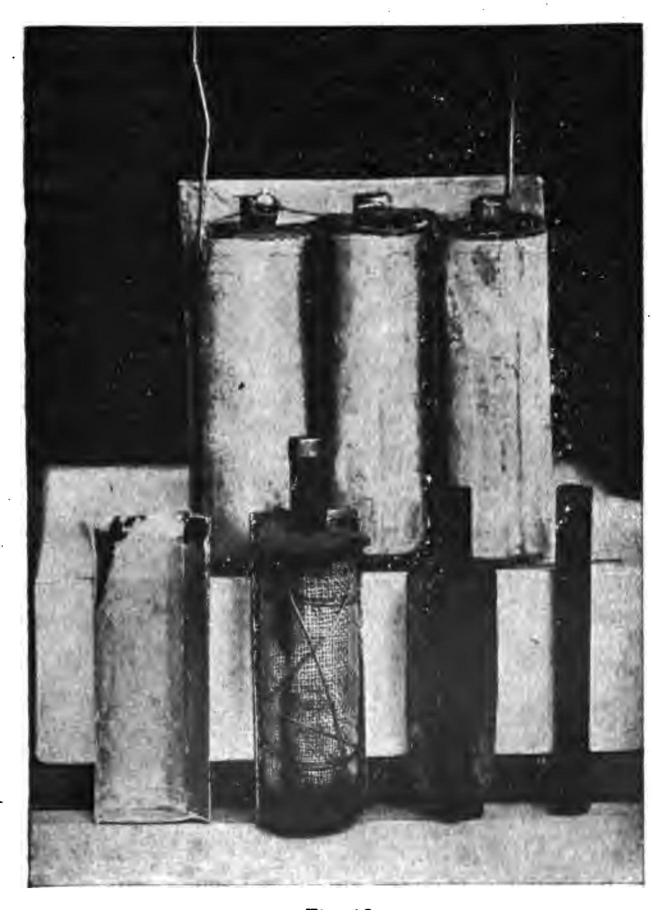


Fig. 12

daneben die vollständige Braunsteinelektrode und rechts davon die einzelnen Teile der Kathode. Die Klemmenspannung einer frischen Batterie, mit einem Voltmeter von hohem Widerstand gemessen, beträgt 4,5 Volt, beim Lagern geht dieselbe etwas zurück. Die Leistung der besten Typen von Taschenlampenbatterien schätzt *Arndt* (121) für den Fall, daß sie, wie das bei Taschenlampen der Fall ist, in längeren Zwischenräumen entladen werden, bei einem Gewicht von 125 g auf rund 3 Wattstunden, entsprechend 24 Wattstunden auf 1 kg Gewicht.

b) Akkumulatoren.

α) Der Bleiakkumulator.

Die Leistungsfähigkeit eines galvanischen Elementes ist erschöpft, wenn die in seinen Elektroden bzw. im Elektrolyten vorhandenen aktiven Massen (vgl. S. 24) durch den stromliefernden chemischen Vorgang verbraucht sind. Es gibt zwei Wege, um ein erschöpftes Element wieder brauchbar zu machen. Der erste, bei den bisher geschilderten Elementen allein gangbare Weg besteht darin, die Reaktionsprodukte des stromliefernden Prozesses aus dem Elemente zu entfernen und sie durch frische Ausgangsstoffe zu ersetzen. Der zweite Weg ist der, aus den Reaktionsprodukten des stromliefernden Vorganges durch einen dem entnommenen entgegengerichteten Strom die Ausgangsprodukte elektrolytisch zurückzubilden und dadurch das Element wieder zur Stromlieferung zu befähigen. Galvanische Elemente, die eine solche Regenerierung durch den Strom in einer für die Bedürfnisse der Praxis ausreichenden Vollkommenheit gestatten, bezeichnet man als Akkumulatoren oder Sekundärelemente.

Theoretisch betrachtet können alle umkehrbar (vgl. S. 30) arbeitenden Elemente als Akkumulatoren verwendet werden, da sie ja dadurch gekennzeichnet sind, daß in ihnen bei einer Umkehr der Stromrichtung bei Anlegung einer Spannung an die Elektroden der stromliefernde Vorgang vollkommen rückgängig gemacht werden kann. Die praktische Erfahrung hat jedoch gelehrt, daß nur solche umkehrbare Elemente brauchbare Akkumulatoren liefern, in denen sowohl die festen Ausgangsstoffe wie die Reaktionsprodukte der Elektrodenvorgänge bei der Stromerzeugung im Elektrolyten praktisch unlöslich sind und bei denen ferner nur ein Elektrolyt zur Verwendung kommt und nicht deren zwei, wie das z. B. beim *Daniell*-Element der Fall ist.

Unter den Vorschlägen, die in dieser Richtung gemacht sind, haben bisher nur zwei technische Bedeutung erlangt, nämlich der Bleiakkumulator und der alkalische Eisen-Nickelakkumulator *Edisons*.

Taucht man in eine mit 20 prozentiger reiner Schwefelsäure beschickte elektrolytische Zelle zwei Bleibleche und schickt durch diese einen Strom hindurch, so bemerkt man, daß die Anode sich nach kurzer Zeit mit einer Schicht von dunkelbraunem Bleidioxyd bedeckt, während an ihr Sauerstoff und an der Kathode Wasserstoff entwickelt wird. Kehrt man nun den Strom um, so wird die Bleidioxydschicht durch den nunmehr an ihr entwickelten Wasserstoff zu feinverteiltem metallischen Blei reduziert, während die andere Elektrode oberflächlich zu Bleidioxyd oxydiert wird. Wiederholt man diesen Prozeß längere Zeit unter häufigem Wechsel der Stromrichtung, so wird die Schicht von Bleidioxyd bzw. von feinverteiltem Blei auf den Elektroden allmählich dicker und gleichzeitig bemerkt man, daß jedesmal nach der Stromumkehr eine lebhafte Gasentwicklung an den Elektroden erst dann eintritt, wenn der größere Teil der durch die Elektrolyse gebildeten Schichten reduziert bzw. oxydiert ist. Unterbricht man, nachdem man den Prozeß, den die Technik als Formierung bezeichnet, längere Zeit durchgeführt hat, den Strom und

verbindet man die beiden Elektroden miteinander durch einen äußeren Stromkreis, so fließt in diesem ein Strom von der mit Bleidioxyd bedeckten Elektrode zu der Bleielektrode. Die Kombination stellt also ein galvanisches Element dar. Die nähere Untersuchung ergibt, daß das chemische Ergebnis des stromliefernden Vorganges darin besteht, daß an der negativen Bleielektrode das feinverteilte Blei in Plumbosulfat übergeht und daß das Bleidioxyd ebenfalls in Bleisulfat verwandelt wird; gleichzeitig wird der Elektrolyt, der die für die Bildung des Bleisulfates notwendige Schwefelsäure geliefert hat, verdünnter. Da das Bleisulfat in der Schwefelsäure sehr wenig löslich ist, so scheidet es sich zum größten Teil in feinverteilter Form auf den Elektroden aus.

Unterwirft man das Element, nachdem es entladen ist, der Ladung, indem man den Strom an der positiven Elektrode eintreten läßt, so wird an dieser das Bleidioxyd und an der negativen Elektrode das Blei zurückgebildet, während gleichzeitig die Konzentration der Schwefelsäure wieder zunimmt. Die beschriebene Vorrichtung stellt uns das einfachste Modell eines Bleiakkumulators dar.

Im einzelnen lassen sich die chemischen Vorgänge bei der Entladung und Ladung des Akkumulators durch folgende Gleichungen darstellen, in denen die oberen Pfeile der Entladung, die unteren der Ladung entsprechen:

$$\left.\begin{array}{rcll} PbO_2 + 2H_2O & \rightleftarrows & Pb(OH)_4 & (1) \\ Pb(OH)_4 + 2H_2SO_4 & \rightleftarrows & Pb(SO_4)_2 + 4H_2O & (2) \\ Pb(SO_4)_2 & \rightleftarrows & Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2SO_4'' & (3) \\ Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} & \rightleftarrows & Pb^{\cdot\cdot} + 2\oplus & (4) \\ Pb^{\cdot\cdot} + SO_4'' & \rightleftarrows & PbSO_4 & (5) \end{array}\right\}$$

$$PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows PbSO_4 + SO_4'' + 2H_2O + 2\oplus \quad (I)$$

$$\left.\begin{array}{rcll} Pb & \rightleftarrows & Pb^{\cdot\cdot} + 2\ominus & (6) \\ Pb^{\cdot\cdot} + SO_4'' & \rightleftarrows & PbSO_4 & (7) \end{array}\right\}$$

$$Pb + SO_4'' \rightleftarrows PbSO_4 + 2\ominus \quad (II)$$

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 2PbSO_4 + 2H_2O + 2\oplus + 2\ominus \quad (III)$$

Betrachten wir zunächst die Vorgänge an der positiven Bleidioxydelektrode, so besteht an dieser der elektromotorisch wirksame Vorgang darin (vgl. S. 45), daß die nach den Gleichungen (1)—(3) gebildeten Plumbiionen unter Abgabe von positiven Ladungen in Plumboionen übergehen, welch letztere nach (5) mit den SO_4'' der Schwefelsäure das größtenteils auskristallisierende Plumbosulfat bilden. Es werden an der positiven Elektrode $1 H_2SO_4$ gebunden und $2 H_2O$ gebildet.

An der negativen Elektrode geht das fein verteilte Blei in den Ionenzustand über und bindet $1 SO_4''$, so daß auch dort $1 H_2SO_4$ verschwindet. An beiden Polen wird also dem Elektrolyten Schwefelsäure bei der Entladung entnommen; hierdurch wird derselbe verdünnter, und zwar am positiven Pol in erheblicherem Maße als am negativen, da dort gleichzeitig durch die chemische Reaktion Wasser gebildet wird. Diese Wirkung wird noch verstärkt durch den Umstand, daß beim Stromtransport durch den Elektrolyten die SO_4'' zum negativen, die $H^{\cdot}$ zum positiven Pol

wandern, so daß am negativen Pol die Konzentrationsabnahme etwas vermindert, am positiven Pol dieselbe noch vergrößert wird.

Abnahme der Schwefelsäurekonzentration verschiebt, da sie im Sinne einer Erhöhung der $Pb^{\cdot\cdot}$-Konzentration wirkt, das Potential der negativen Bleielektrode nach positiveren Werten, während das Potential der Bleidioxydelektrode, das durch das an der Elektrode bestehende Konzentrationsverhältnis $\frac{c_{Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}}{c_{Pb^{\cdot\cdot}}}$ bestimmt ist, negativer wird, da mit abnehmender Schwefelsäurekonzentration $c_{Pb^{\cdot\cdot}}$ größer und $c_{Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}}$ kleiner wird (vgl. S. 45). Da somit die Potentiale der beiden Elektrodenvorgänge bei der Entladung sich einander nähern, nimmt die EMK des Akkumulators dabei ab.

Bei der erörterten Abhängigkeit der Elektrodenpotentiale muß auch die EMK des Akkumulators von der Gesamtkonzentration des Elektrolyten an Schwefelsäure in dem Sinne abhängig sein, daß sie mit ihrer Zunahme ansteigt. Daß dem so ist, lehren die nachfolgenden von *Thibaut* gewonnenen Versuchsergebnisse (122) (s. Tab. XII).

Tabelle XII.

Mol H_2SO_4 p. L.	EMK bei 20° in Volt	EMK bei 30° in Volt	$\frac{dEMK}{dT}$ $\frac{Volt}{Grad}$
0,20	1,8215	1,8204	— 0,00011
1,00	1,8970	1,8984	+ 0,00014
1,55	1,9325	1,9349	+ 0,00024
2,13	1,9722	1,9751	+ 0,00029
2,54	1,9818	1,9844	+ 0,00026
3,29	2,0360	2,0385	+ 0,00025
4,02	2,0764	2,0790	+ 0,00026
5,03	2,1337	2,1358	+ 0,00021

In den Akkumulatoren des praktischen Betriebes wendet man Säuren vom spez. Gew. 1,15—1,20 an, entsprechend einer Konzentration von 2,4—3,3 Mol H_2SO_4 p. L. In der Tab. XII sind die bei 20° und bei 30° bestimmten EMK aufgeführt, und in der letzten Spalte ist hieraus der Temperaturkoeffizient der EMK berechnet. Derselbe ist, wie man sieht, von der Konzentration der Säure abhängig, in der verdünntesten Säure ist er negativ. In Säure der üblichen Konzentration liegt er bei 0,00029 bis 0,00026 Volt pro Grad, d. h. bei einer Temperatursteigerung um 10° nimmt die EMK, die bei Zimmertemperatur bei ungefähr 2,0 Volt liegt, um rund 0,003 Volt zu [1]).

Die ersten technischen Versuche, brauchbare Bleiakkumulatoren herzustellen, wurden im Jahre 1859 von *Planté* angestellt. *Planté* rollte

[1]) Weitere Literatur über die Theorie des Bleisammlers siehe unter (123, 124, 125).

zwei Bleiplatten, die durch ein Tuch voneinander isoliert waren, zu einer Spirale auf, tauchte diese in einen Glaszylinder mit zehnprozentiger Schwefelsäure und formierte dann die Platten in der oben geschilderten Weise, indem er den Strom, häufig in seiner Richtung wechselnd, lange Zeit durch die Zelle hindurchgehen ließ. Der Akkumulator *Planté's* ließ eine technische Verwertung noch nicht zu, einmal wegen des ungeheuren Aufwandes an Zeit und Strom bei der Formierung, und sodann wegen des im Vergleich zu der Kapazität hohen Gewichts des Akkumulators. Diese Uebelstände wurden behoben einerseits durch die Einführung der gepasteten Masseplatten durch *Faure* bzw. *Volckmar,* anderseits durch die Einführung der Großoberflächenplatten durch die Gebrüder *Tudor.*

Die Herstellung der gepasteten Masseplatten beruht auf der Beobachtung, daß Bleioxyd bzw. Bleipulver mit Schwefelsäure zu einem Brei angerührt einen Zement ergibt, der schon nach kurzer Zeit steinhart wird. Durch Zusatz von Glyzerin und gewissen anderen organischen Stoffen kann die Härte des Zementes noch erhöht werden. Streicht man einen solchen Brei in ein geeignetes Elektrodenskelett ein, als welches gewöhnlich ein besonders konstruiertes Gitter aus Hartblei dient, so erstarrt er in kurzer Zeit zu einer steinharten Masse und die auf diese Weise gewonnenen gepasteten Masseplatten lassen sich ohne weiteres formieren, wenn man z. B. durch sie als Kathode in Schwefelsäure einen Strom hindurchschickt.

Dann wird in relativ kurzer Zeit, von dem Trägergerüste ausgehend, die ganze Masse zu Blei reduziert, ohne daß ihre Festigkeit leidet. Eine gewisse Schwierigkeit boten im Anfang die Volumenänderungen, die die Masse beim Laden und Entladen erleidet, weil durch sie der Kontakt zwischen Gitter und Masse zerstört wurde. Durch besondere Gitterformen, auch durch Bedecken der fertig gepasteten Gitterplatten mit perforiertem dünnen Bleiblech sind diese Schwierigkeiten behoben.

Die Großoberflächenplatten, deren ursprüngliche von den Gebrüdern *Tudor* vorgeschlagene Form in Fig. 13 im Schnitt zu sehen ist, bestehen aus einem mit Rippen versehenen Bleikern, dessen Vertiefungen ursprünglich mit Paste ausgestrichen wurden, nach deren Erhärten die Platte formiert wurde.

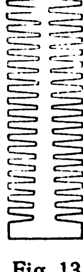


Fig. 13

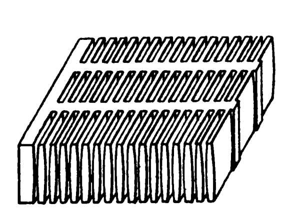


Fig. 14

Neuerdings pastet man die Großoberflächenplatten, denen die Akkumulatorenfabrik A. G. in Hagen die Form der Fig. 14 gegeben hat, überhaupt nicht mehr, sondern unterwirft sie der sog. Schnellformation.

Diese besteht darin, daß man der Schwefelsäure, in der die Platten formiert werden, die Natriumsalze solcher Säuren zusetzt, die, wie z. B. die Ueberchlorsäure, die Chlorsäure und die Salpetersäure, mit Blei lösliche Salze bilden. Bei der anodischen Formierung in Schwefelsäure, die die Zusätze in geeigneter Konzentration enthält, bedecken sich die Platten schon nach kurzer Zeit mit einer guthaftenden und porösen Schicht von Bleidioxyd, die eine genügende Dicke besitzt[1]).

Zum Aufbau des Akkumulators werden die Platten, und zwar häufig eine ganze Anzahl negative und positive, je unter sich verbunden in rechteckige Glaströge eingesetzt, die oft mit Nuten zum Einschieben der Platten versehen sind, und die Tröge mit Schwefelsäure gefüllt. Jede Zelle enthält eine negative Platte mehr als positive.

Damit ein Akkumulator seinen Zweck erfüllt, muß man an ihn die Anforderung stellen, daß er die ihm bei der Ladung zugeführte elektrische Energie möglichst vollständig bei der Entladung wieder abgibt. Wiewohl nun durch mannigfache Experimentaluntersuchungen der Nachweis erbracht sein dürfte, daß die stromliefernden Vorgänge des Akkumulators umkehrbar verlaufen, so sind doch bei seiner Benutzung gewisse Energieverluste unvermeidlich, die vor allem dadurch veranlaßt werden, daß die bei der Ladung aufzuwendende Spannung eine höhere ist, als die bei Entladung zu gewinnende.

Man betrachtet einen Akkumulator dann als entladen, wenn die Klemmenspannung während der Stromentnahme um 10 Proz. abgenommen hat, und die Ladung ist dann beendet, wenn an den Elektroden lebhafte Gasentwicklung stattfindet, und die Spannung auf ungefähr 2,6 Volt gestiegen ist.

In Fig. 15 ist der Verlauf der Klemmenspannung des Akkumulators graphisch dargestellt, indem als Ordinate die Spannung und als Abszisse die Zeit aufgetragen ist. Da Ladung und Entladung mit konstanter Stromstärke erfolgt sind, geben die Abszissen gleichzeitig ein Maß für die Strommenge.

Die Figur lehrt, daß die Entladespannung um 0,2—0,3 Volt niedriger ist als die Ladespannung, und daß die letztere, die anfangs annähernd der ersteren parallel läuft, gegen Schluß noch einen stärkeren Anstieg auf über 2,5 Volt zeigt. Dieser Anstieg beruht auf dem Eintreten der Gasentwicklung an den Elektroden, die eine etwas höhere Spannung erfordert, als die eigentlichen Ladevorgänge. Die Ursache der Spannungsdifferenz während der übrigen Ladung ist einmal dadurch gegeben, daß sowohl bei der Ladung wie bei der Entladung ein Spannungsbetrag erforderlich ist, um den inneren Widerstand der Zelle zu überwinden. Da der letztere jedoch in der Regel sehr klein, höchstens 0,01 Ohm ist, so kann die für die Ueberwindung des inneren Widerstandes notwendige

---

[1]) Ueber die Theorie der Schnellformation siehe (126, 127, 128).

Spannung einige hundertstel Volt kaum überschreiten. Der Hanptgrund liegt vielmehr in den Elektroden selbst, die eine poröse Struktur aufweisen, so daß sich die stromliefernden Vorgänge nicht nur an ihrer Oberfläche, sondern vor allem in den feinen Poren der aktiven Masse vollziehen. Dies bewirkt, wie *Dolezalek* gezeigt hat, daß die bei der Ladung gebildete Schwefelsäure nicht in dem Umfange, in dem sie auftritt, in den äußeren Elektrolyten diffundieren kann, so daß in den Poren der aktiven Masse bei der Ladung eine höhere Konzentration herrscht, als im übrigen Elektrolyten, wodurch nach früheren Erörterungen auch eine höhere Klemmenspannung des Akkumulators verursacht wird. Umgekehrt wird, da bei der Entladung Schwefelsäure verschwindet und Wasser gebildet wird, während derselben in den Poren der aktiven Masse eine sehr viel geringere Schwefelsäurekonzentration vorhanden sein, als in der anderen Lösung, so daß die Klemmenspannung bei der Entladung niedriger ist als nach der Gesamtkonzentration der Säure zu erwarten wäre.

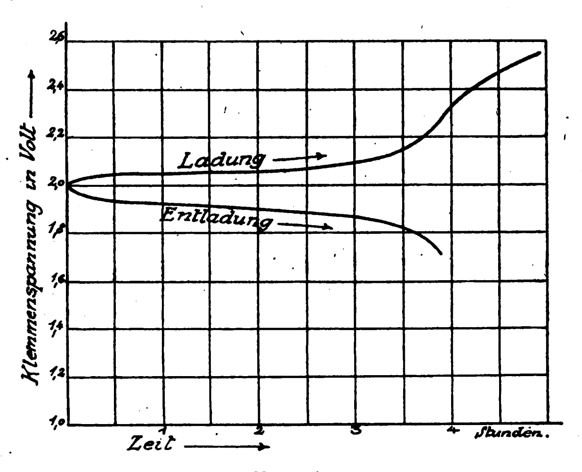


Fig. 15

Es beruhen also diese Spannungsunterschiede auf den Konzentrationsverschiedenheiten des Elektrolyten, die eine Konzentrationspolarisation (vgl. S. 60) verursachen. Dieselben spielen auch eine große Rolle für die Kapazität, also für die maximal bei der Entladung gewinnbare Strommenge. Diese ist um so größer, je kleiner die Entladestromstärke ist. Das beruht darauf, daß die Konzentrationsunterschiede bei kleiner Entladestromstärke sich durch Diffusion in den äußeren Elektrolyten und umgekehrt besser ausgleichen können als bei hoher Entladestromstärke.

Die vorstehend aufgeführten Momente wirken zusammen, um den Akkumulator praktisch nicht vollkommen umkehrbar zu machen. Infolgedessen ist sein Nutzeffekt kleiner als 100 Proz., und zwar beträgt derselbe bezüglich der Strommenge 94—98 Proz. und bezüglich der Energie etwa 80 Proz., d. h. man kann nur etwa 80 Proz. der bei der Ladung zugeführten Energie bei der Entladung zurückgewinnen. Der Verlust an

Strommenge ist auf die am Schluß der Ladung auftretende Gasentwicklung zurückzuführen, die natürlich für die Entladung verloren ist.

Der Nutzeffekt eines Bleisammlers ist erheblich abhängig von der Entladestromstärke, deshalb sind nach Möglichkeit bei der Entladung starke Stromstöße zu vermeiden, zumal solche unter Umständen die Platten erheblich schädigen können.

Gewisse kleine Energieverluste treten bei Akkumulatoren immer auf durch die Selbstentladung, bei der die aktive Masse ohne Stromentnahme umgesetzt wird. Diese ist unter anderem einmal darauf zurückzuführen, daß das feinverteilte Blei der negativen Elektrode sich langsam unter Wasserstoffentwicklung zu Bleisulfat löst und daß ferner das Bleidioxyd allmählich in Bleisulfat übergeht durch Wechselwirkung mit dem Blei des Elektrodenkernes und auch dadurch, daß dauernd kleine Mengen von Plumbiionen vom positiven zum negativen Pol diffundieren und dort reduziert werden.

Damit die Selbstentladung auf das unvermeidliche Mindestmaß beschränkt bleibt, ist größte Reinheit des für die Herstellung der Elektroden benutzten Bleis sowie der Akkumulatorensäure erforderlich. Vor allem dürfen Metalle, die edler sind als Blei, nicht vorhanden sein, weil diese die freiwillige Auflösung des Bleis befördern. Salzsäure und Salpetersäure begünstigen die vorzeitige Zerstörung der Platten und sind deshalb auszuschließen. Metalle, die in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten, wie Eisen und Mangan, verringern den Nutzeffekt des Akkumulators.

Eine dauernde Gefahr für die Haltbarkeit der Platten des Bleiakkumulators ist das bei der Entladung auftretende Bleisulfat, das sich am Orte seiner Bildung, nämlich auf der Oberfläche und in den Poren der Platten ausscheidet. Dieses tritt unmittelbar nach der Entladung in so feiner Verteilung auf, daß eine Schädigung der aktiven Masse nicht eintritt. Läßt man aber den Akkumulator längere Zeit in entladenem Zustande stehen, so vereinigen sich die kleinen Bleisulfatteilchen zu größeren Kristallen, die die Platte umkleiden und dem Stromdurchtritt beim Laden einen sehr erheblichen Widerstand entgegensetzen und außerdem auch die aktive Masse auseinander treiben und die frühzeitige Zerstörung der Platten veranlassen. Damit diese sehr schädliche, von der Technik als „Sulfatierung“ bezeichnete Störung nicht eintreten kann, ist es notwendig, den Akkumulator nach der Entladung sofort wieder aufzuladen.

Je nach dem Verwendungszweck sind Akkumulatoren verschiedener Größe und mannigfacher Typen im Gebrauch. Eine wichtige Rolle spielt hierbei das Gewicht, namentlich, wenn der Akkumulator zu Antriebszwecken für Automobile verwendet werden soll. Hierfür wäre eine möglichst leichte Zelle mit großer Leistung wünschenswert. Es ist bisher gelungen, für solche Zwecke Zellen bis zu einer Leistung von 32,4 Wattstunden pro 1 kg Gewicht zu bauen. Bei den in den ortsfesten Batterien der Elektrizitätswerke benutzten Zellen ist ein geringes Gewicht nicht erforderlich, demgemäß ist bei diesen im allgemeinen das Verhältnis zwischen Gewicht und Leistung wesentlich ungünstiger. Die Verringe-

rung des Gewichts des Akkumulators wird erzielt durch Verwendung sehr dünner gepasteter Masseplatten und konzentrierter Säure. Jedoch ist die Lebensdauer der leichten Akkumulatoren für Fahrzeuge nur eine begrenzte, da infolge der Erschütterung beim Fahren die aktive Masse namentlich aus den positiven Platten mit der Zeit herausfällt.

β) Der Edisonakkumulator[1]).

In dem von Edison konstruierten Akkumulator besteht in der geladenen Zelle die aktive Masse der positiven Elektrode hauptsächlich aus Nickelihydroxyd, jene der negativen Platte aus feinverteiltem Eisen. Der Elektrolyt ist 20 prozentige Kalilauge. Ueber den Mechanismus der Stromerzeugung im Edisonakkumulator sind vor allem von *F. Foerster* und seinen Mitarbeitern zahlreiche sorgfältige Experimentaluntersuchungen ausgeführt, deren wichtigste Ergebnisse in nachstehenden Darlegungen zusammengefaßt sind (130—134). Die Hauptreaktionen bei der Stromlieferung sind folgende: An der negativen Elektrode geht Ferroion in Lösung, das sofort mit den Hydroxylionen des Elektrolyten zu Ferrohydroxyd zusammentritt, das sich auf der Elektrode abscheidet, also:

$$Fe \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + 2\ominus \qquad (1)$$

$$Fe^{\cdot\cdot} + 2\,OH' \rightleftarrows Fe(OH)_2 \qquad (2)$$

$$Fe + 2\,OH' \rightleftarrows Fe(OH)_2 + 2\ominus \qquad (I)$$

An der positiven Elektrode geht das Nickelihydroxyd in Nickelohydroxyd über, also:

$$\left.\begin{array}{ll} 2\,Ni(OH)_3 \rightleftarrows 2\,Ni^{\cdot\cdot\cdot} + 6\,OH' & (3) \\ 2\,Ni^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Ni^{\cdot\cdot} + 2\oplus & (4) \\ 2\,Ni^{\cdot\cdot} + 4\,OH' \rightleftarrows 2\,Ni(OH)_2 & (5) \end{array}\right\}$$

$$2\,Ni(OH)_3 \rightleftarrows 2\,Ni(OH)_2 + 2\oplus \qquad (II)$$

Die Zusammenziehung der Gleichungen (I) und (II) liefert uns die Hauptreaktion bei der Stromlieferung:

$$Fe + 2\,Ni(OH)_3 \rightleftarrows Fe(OH)_2 + 2\,Ni(OH)_2 + 2\oplus + 2\ominus$$

Der obere Pfeil in den Gleichungen gibt die Reaktionsrichtung bei der Entladung, der untere jene bei der Ladung. Nach der vorstehenden Gleichung geht bei der Stromlieferung das Eisen in Ferrohydroxyd und das Nickelihydroxyd in Nickelohydroxyd über, und es hat zunächst den Anschein, als ob der Elektrolyt an der Reaktion überhaupt nicht teilnähme; tatsächlich ergibt sich jedoch, daß die Konzentration des Elektrolyten bei der Ladung ein wenig zunimmt und bei der Entladung ein wenig abnimmt. Das hat seine Ursache, wie *Foerster* gezeigt hat, darin, daß der Wassergehalt des Nickelihydroxydes nicht genau der Formel $Ni(OH)_3$ entspricht, sondern der Formel $1{,}2\,H_2O\,Ni_2O_3$, so daß man bei genauer Formulierung den stromliefernden Vorgang durch die Gleichung darzustellen hat:

---

[1]) Die technische Ausbildung des Edisonakkumulators beschreibt Kammerhoff (129).

$$Fe + Ni_2O_3 . 1{,}2\, H_2O + 1{,}8\, H_2O \rightleftarrows Fe(OH)_2 + 2\, Ni(OH)_2 + 2 \oplus + 2 \ominus$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, daß bei der Entladung des Akkumulators Wasser gebunden und deshalb der Elektrolyt konzentrierter wird.

Die nähere Untersuchung der einzelnen Elektrodenvorgänge durch *Foerster* hat ergeben, daß hierbei noch einige Nebenreaktionen eintreten. An der Eisenelektrode wird das Ferrohydroxyd bei der Entladung, nachdem es die Elektrode so vollständig umkleidet hat, daß das Eisen keine genügende Berührung mit der Kalilauge mehr hat, gemäß

$$Fe^{\cdot\cdot} \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus \qquad (6)$$

zu Ferrihydroxyd oxydiert, welch letzteres nach

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Fe \longrightarrow 2\, Fe^{\cdot\cdot} \qquad (7)$$

mit dem Eisen wiederum Ferrohydroxyd bildet. Da diese letzteren Reaktionen bei einem um 0,12 Volt edleren Potential verlaufen, als die primären Vorgänge (1) und (2), so treten auf der Entladungskurve des Eisens mehrere Stufen auf, von denen die erste längste den Vorgängen (1) und (2), die zweite kürzere den Reaktionen (6) und (7) und eine dritte nur wenig ausgeprägte auf das Auftreten einer besonderen Form des Ferrohydroxydes zurückzuführen ist.

Auch an der Nickeloxydelektrode finden Nebenreaktionen statt, deren wichtigste darin besteht, daß bei der Ladung der Oxydationsvorgang nicht bei dem Nickelioxyd stehen bleibt, sondern auch kleine Mengen des Oxydes $Ni\,O_2$ gebildet werden, die wahrscheinlich von dem überschüssigen $Ni(OH)_3$ in fester Lösung aufgenommen werden. Dieses zersetzt sich allmählich beim Stehen des geladenen Akkumulators unter Sauerstoffentwicklung nach

$$4\, Ni\,O_2 \longrightarrow 2\, Ni_2O_3 + O_2.$$

Bei der technischen Ausgestaltung des Akkumulators war darauf Rücksicht zu nehmen, daß die Reaktionsprodukte der aktiven Massen, das Ferrohydroxyd und das Nickelihydroxyd, den Strom nicht leiten, es mußten deshalb leitende Stoffe zugesetzt werden. Als solcher dient in der negativen Elektrode das Quecksilber; die aktive Masse der Elektrode besteht aus feinpulvrigem Eisen, dem etwas Quecksilberoxyd beigemischt ist. Das letztere wird bei der Formierung der Elektrode zu Quecksilber reduziert.

Die aktive Masse wird in dünne Taschen aus vernickeltem Stahlblech, das feine Löcher besitzt und gewellt ist, eingepreßt und eine größere Anzahl in einen unterteilten Elektrodenrahmen, der ebenfalls aus vernickeltem Stahlblech besteht, eingesetzt, die fertige negative Elektrode ist in Fig. 16 abgebildet.

Die aktive Masse der positiven Elektrode wird aus grünem gefälltem Nickelhydroxyd unter Zusatz von feinen Nickelflittern als Leitmaterial bereitet. Dieselbe wird in feingelöcherte und durch Ringe versteifte Röhren aus vernickeltem Stahlblech eingepreßt und eine größere Anzahl von diesen Röhren ergibt, in einen Rahmen aus gleichem Material eingesetzt, die positive Elektrode, wie sie in Fig. 17 wiedergegeben ist. Bei den älteren Typen des Edisonakkumulators hatten die positiven Elektroden die

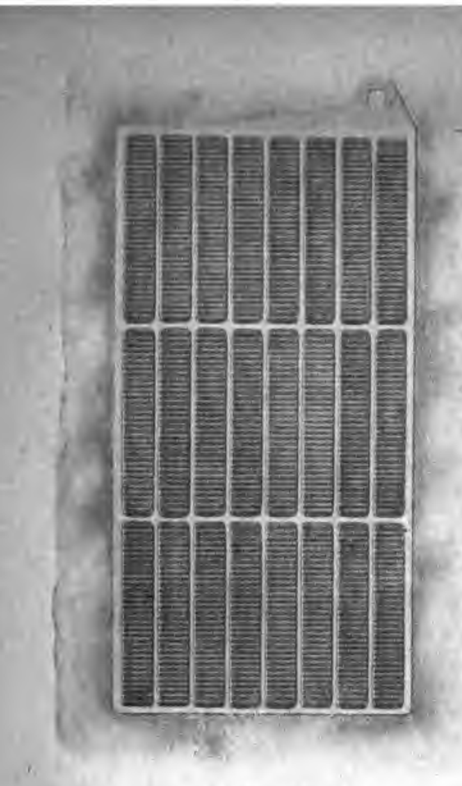

Fig. 16


Fig. 17


Fig. 18


Fig. 19

gleiche Form wie die negativen (Fig. 16). Man mußte dabei jedoch, um gleiche Kapazität bei den positiven und negativen Platten einer Zelle zu bekommen, doppelt soviel positive in eine Zelle bringen als negative. Bei der Röhrenform der positiven Platte kann man hingegen gleichviel Platten für beide Pole anwenden.

Von den Platten wird eine große Zahl, jeweils die positiven und negativen unter sich verbunden, mit einer Entfernung von wenigen Millimetern von einander zu einem Plattensatz vereinigt, dieser in die Zelle, die ebenfalls aus vernickeltem Stahlblech besteht, eingesetzt und der Elektrolyt, dessen Menge relativ gering ist, zugefügt. Die Zelle ist oben mit einem aufgeschweißten Deckel versehen, der außer den Stromzu- und -ableitungen noch ein Auslaßventil für die Gase und einen mit Stöpsel verschlossenen Stutzen zum Nachfüllen von Wasser enthält. Die Einzelheiten des Plattensatzes sind auf Fig. 18, die der gesamten Zelle auf Fig. 19 zu sehen.

Betrachten wir die Leistungen des Edisonsammlers, so unterscheidet er sich nachteilig dadurch vom Bleisammler, daß sein Nutzeffekt ein kleinerer ist. In Fig. 20 ist der Spannungsverlauf bei der Ladung und bei der vollständigen Entladung des Akkumulators wiedergegeben. Im normalen Betrieb wird man jedoch nicht soweit entladen, sondern unterbrechen, wenn die Klemmenspannung auf 1 Volt gesunken ist; es würde also das Stück der Entladungskurve unterhalb 1 Volt, auf dem auch eine zweite Entladungsstufe auftritt, die auf den oben geschilderten Nebenreaktionen beruht, wegfallen. Die Entladung beginnt mit einer Klemmenspannung von etwa 1,5 Volt, der mittlere Wert der Entladespannung liegt bei ungefähr 1,23 Volt.

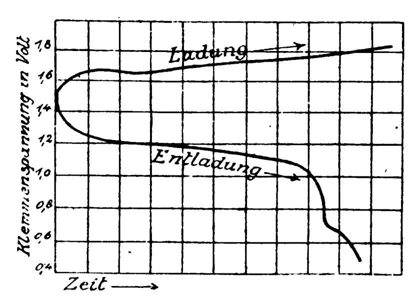


Fig. 20

Dagegen verläuft bei der Ladung die Spannung, wie man sieht, bei 1,65 — 1,7 Volt, sie steigt zum Schluß sogar bis auf 1,8 Volt. Die große Differenz zwischen Lade- und Entladespannung beruht darauf, daß zur Ladung der Eisenelektrode eine höhere Spannung aufzuwenden ist, als bei der Entladung gewonnen werden kann, weil das Ferrohydroxyd sich schwer elektrolytisch reduzieren läßt. Infolgedessen ist auch die Ladung von Beginn an von einer Wasserstoffentwicklung an der Eisenelektrode begleitet, die natürlich zu Stromverlusten Veranlassung gibt.

Auch an der Nickeloxydelektrode ist zur Ladung ein höherer Spannungsbetrag aufzuwenden, weil hier, wie *Foerster* annimmt, das primäre Produkt der Oxydation das Oxyd NiO_2 ist, das dann sekundär unter Sauerstoffentwicklung $Ni_2 O_3$ liefert, so daß also auch hier im Verlauf der Ladung Stromverluste durch Gasentwicklung zu buchen sind.

Infolgedessen ist der Nutzeffekt des Edisonsammlers ein geringerer als der des Bleisammlers, er beträgt in bezug auf Strommenge ca. 70 Proz., in bezug auf Energie ca. 50 Proz. bei normaler Ladung und Entladung.

Demgegenüber hat der Edisonsammler aber auch bedeutende Vorzüge aufzuweisen, deren größter seine Unempfindlichkeit gegen Erschütterungen und gegen starke Stromstöße bei der Entladung ist. Auch kann man ihn beliebig lange im entladenen Zustande stehen lassen, ohne eine Schädigung der aktiven Massen befürchten zu müssen. Eine Selbstentladung des geladenen Sammlers tritt nur zu Beginn dadurch ein, daß sich das frisch reduzierte Eisen langsam unter Wasserstoffentwicklung löst. Hat es sich hierdurch mit einer Oxydschicht umkleidet, so tritt kaum noch eine Selbstentladung ein.

Die große Unempfindlichkeit gegen Erschütterungen und starke Stromstöße machen den Edisonsammler besonders geeignet zum Antrieb von Elektromobilen, und seine Lebensdauer ist bei dieser Verwendung größer als die des Bleisammlers. In der Leistung pro Gewichtseinheit übertrifft er allerdings die leichtesten Typen desselben bis jetzt nicht, da der Edisonsammler bisher maximal eine Leistung von etwa 30 Wattstunden pro 1 kg Zellengewicht liefert.

3. Die Brennstoffelemente mit wässerigen Elektrolyten.

Durch die bisherigen Erörterungen konnte gezeigt werden, daß die verschiedensten chemischen Reaktionen zur Gewinnung elektrischer Energie in galvanischen Elementen verwendbar sind, sofern sie so geführt werden können, daß sie unter Austausch von Ionenladungen von statten gehen. Zur Elektrizitätserzeugung im Großen werden die Elemente jedoch heute nicht mehr benützt, weil die in Dynamomaschinen gewonnene elektrische Energie billiger ist, als der Strom galvanischer Elemente. Dies ist auch da der Fall, wo die elektrische Energie mit Dampfkraft erzeugt werden muß, obwohl die Ausnutzung der Heizenergie der Kohle bei den Dampfmaschinen nur 10—15 Proz. beträgt. Es ist deshalb seit langem ein Bestreben der Elektrochemiker, einen Weg zu finden, der die Durchführung der Verbrennung der Kohle bzw. des Kohlenoxydes im galvanischen Element zum Ziele hat. Würde dieses Ziel im technischen Umfange erreicht, so würde das eine enorme Ersparnis an Kohle für das gesamte Wirtschaftsleben bedeuten. Auch die technische Verwertung der galvanischen Verbrennung des Wasserstoffes, die in der sog. „Knallgaskette" im Laboratoriumsmaßstabe durchführbar ist, würde eine wesentliche Energieverbilligung bedeuten, da im Leuchtgas und Wassergas für diese Zwecke ein geeignetes Rohmaterial zur Verfügung stände.

Was nun zunächst die galvanische Verbrennung der Kohle anlangt, bei der also die elektromotorische Verwertung der Reaktion

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

angestrebt wird, so wäre in diesem Falle der stromliefernde chemische Vorgang formal ganz ähnlich zu behandeln wie bei den bisher erörterten Vorgängen. Denkt man sich die Zelle Kohle / Natronlauge / Sauerstoff an unangreifbarer Elektrode realisierbar, so wäre in dieser die Kohle der negative Pol, an welcher etwa nach

$$C \rightarrow C^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4 \ominus$$
$$C^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6\,OH' + 2\,Na^{\cdot} \rightarrow CO_3'' + 2\,Na^{\cdot} + 3\,H_2O$$

Kohlenstoff unter intermediärer Bildung von Kohlenstoffkationen als Karbonatanion in Lösung ginge, während am positiven Pol nach

$$O_2 \rightarrow 2\,O'' + 2\,H_2O + 4 \oplus \rightarrow 4\,OH' + 4 \oplus$$

Sauerstoff aufgelöst werden müßte, so daß also der Gesamtvorgang durch die Gleichung

$$C + O_2 + 2\,NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

dargestellt werden könnte. Im Falle eines Kohlenoxydelementes wäre entsprechend zu formulieren und die Gesamtreaktion bei der Stromlieferung müßte der Gleichung

$$2\,CO + O_2 + 4\,NaOH \rightarrow 2\,Na_2CO_3 + 2\,H_2O$$

entsprechen. Denkt man sich die Elemente nicht in alkalischer, sondern in saurer Lösung betrieben, so sind die Vorgänge

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad (1)$$
$$2CO + O_2 \rightarrow 2\,CO_2 \qquad (2)$$

und die hiernach gebildete Kohlensäure müßte an der negativen Elektrode gasförmig in die Atmosphäre entweichen. Schließlich könnte man sich noch ein mit Kohle als negative Elektrode betriebenes Element denken, in dem die Kohle nur bis zum Kohlenoxyd nach

$$2\,C + O_2 \rightarrow 2\,CO \qquad (3)$$

verbrannt würde. Will man sich über die Größe der EMK, die solche praktisch noch nicht realisierten Elemente aufweisen müßten, orientieren, so ist das möglich, wenn die Beträge der freien Energie der Reaktionen (1), (2) und (3) bekannt sind. Diese lassen sich mit Hilfe von Messungen von *Nernst* und von *Wartenberg* (135) sowie von *Boudouard* (136) berechnen (137). Dieselben sind in Tab. XIII zusammengestellt, in der gleichzeitig mit Hilfe der früher (S. 29) erörterten Beziehung

$$A = 0{,}239\,E\,.\,n\,.\,F,$$

die EMK der mit Hilfe der Verbrennungsvorgänge möglichen galvanischen Elemente berechnet sind.

Tabelle XIII [1]).

° Cels.	A_1 ($C \rightarrow CO_2$)	A_2 ($CO \rightarrow CO_2$)	A_3 ($C \rightarrow CO$)	E_1 ($C \rightarrow CO_2$)	E_2 ($CO \rightarrow CO_2$)	E_3 ($C \rightarrow CO$)
17	96635	123760	69540	1,049	1,344	0,755
500	94940	102810	87080	1,031	1,116	0,946
1000	93190	81130	105260	1,012	0,881	1,143
1250	92320	70640	113990	1,002	0,767	1,238
1500	91450	60230	122660	0,992	0,654	1,332

In der Tabelle sind die A-Werte in Kalorien, die EMK in Volt angegeben. Wie man sieht, variiert E_1 nur wenig mit der Temperatur, während E_2 mit dieser stark ab- und E_3 stark zunimmt.

Es hat nun nicht an Versuchen gefehlt, galvanische Elemente zu bauen, die unter Ablauf der vorgenannten Reaktionen Strom liefern sollten. Die große experimentelle Schwierigkeit bestand jedoch immer darin, daß noch kein Elektrolyt gefunden wurde, in dem der elementare Kohlenstoff in Kohlenstoffkationen übergeht, ebensowenig wie es bisher einwandfrei gelungen ist, das Kohlenoxyd an einer unangreifbaren Elektrode elektromotorisch wirksam zu machen.

Man hat zunächst versucht, den Vorgang

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

in der Weise im galvanischen Element zu vollziehen, daß man an der positiven Elektrode nicht den freien Sauerstoff, sondern Oxydationsmittel zur Verbrennung des Kohlenstoffes verwandte. Das von *Coehn* (140) untersuchte Element

$$C / H_2SO_4 / PbO_2$$

gab bei 100 Ohm äußerem Widerstand eine Klemmenspannung von 1,03 Volt, und bei der Stromlieferung wurde das Bleidioxyd reduziert, während die Kohle in Kohlendioxyd bzw. Kohlenoxyd überging. Neuerdings ist von *K. A. Hofmann* und *Ritter* (141) ein Element angegeben der Zusammensetzung

Pt / Natriumhypochloritlösung / Natronlauge / C,

in dem also am positiven Pol als Depolarisator ein flüssiges Oxydationsmittel fungierte. Auch in diesem Element wurde die Kohle verbrannt, und zwar zu Karbonat, bei einer Klemmenspannung von 0,7—0,87 Volt, während gleichzeitig das Hypochlorit zu Chlorid reduziert wurde (142).

Man wird jedoch nicht daran denken können, derartige Elemente im technischen Maßstabe zur Stromerzeugung zu verwenden, da die Kosten infolge der Verwendung der Oxydationsmittel als Depolarisatoren viel zu hoch werden würden.

Der Verwendung des Sauerstoffes selbst zur Verbrennung der Kohle steht bei niedriger Temperatur die große Schwierigkeit im Wege, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des Verbrennungsvorganges außerordentlich

---

[1]) Etwas abweichende, auf Grund neuerer Messungen berechnete Werte gibt Baur (138, 139).

klein ist. Man hat deshalb versucht, dieselbe durch Temperaturerhöhung und gleichzeitige Verwendung von Katalysatoren zu steigern.

So hat *Jungner* (143) vorgeschlagen, als Anode Koks oder Gaskohle, als Kathode Graphit und als Elektrolyten konzentrierte Schwefelsäure zu verwenden, der als Sauerstoffüberträger Nitrosylschwefelsäure oder die Salze solcher Metalle zugesetzt werden, die in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten. Am positiven Pol sollte Luft eingeleitet werden. *Baur* und *Taitelbaum* (144) untersuchten Elemente ähnlicher Anordnung, in denen Kohleanoden und Platinkathoden in heißer konzentrierter Schwefelsäure einander gegenüber standen. Dem Elektrolyten waren als Sauerstoffüberträger Vanadinsäure oder Thalli-Thallosulfat zugesetzt, während der Kohleanode Kohlepulver, flüssige oder gasförmige Kohlenwasserstoffe zugeführt werden konnten. Eine derartige Zelle lieferte bei 250° eine EMK von 0,5—0,6 Volt, doch stellte sich bei näherer Prüfung heraus, daß bei der Stromerzeugung nicht die direkte Verbrennung der Kohle wirksam ist, sondern daß primär die Kohle bzw. die Kohlenwasserstoffe die Schwefelsäure zu schwefliger Säure reduzieren etwa im Sinne der Gleichung

$$H_2SO_4 + C \rightarrow H_2SO_3 + CO,$$

und daß dann sekundär die schweflige Säure unter Vermittlung des Sauerstoffüberträgers wieder oxydiert wird.

Wenn somit die direkte galvanische Verbrennung der Kohle bei Verwendung wässeriger Elektrolyte nicht gelungen ist, so hat man die Ursache der Mißerfolge in der Reaktionsträgheit des Kohlenstoffes gegenüber dem Sauerstoff bei Zimmertemperatur zu erblicken. Diese verschwinden, wie *Baur* und seine Mitarbeiter gezeigt haben, bei höherer Temperatur (800—1000°), doch muß man dann Schmelzflüsse als Elektrolyte verwenden.

Dagegen sind, wie es scheint, die Bestrebungen, das Kohlenoxyd in einem galvanischen Element mit wässerigen Elektrolyten zu verbrennen, in neuester Zeit in ein aussichtsreiches Stadium getreten. Nachdem frühere in dieser Richtung von *Borchers* (145) angestellte Versuche zu einem greifbaren Ergebnisse nicht geführt hatten, ist von *K. A. Hofmann* (146) ein Weg gezeigt, der zu einer elektromotorischen Wirkung des Kohlenoxydes bei Zimmertemperatur führt. *Hofmann* stellt das Element folgender Anordnung zusammen:

Cu / CO, Kalilauge, Luft Cu O / Cu,

welches bei Verwendung von 15prozentiger Kalilauge eine EMK von 1,04 Volt gibt. Die Kohlenoxydelektrode, die nur dann gut wirksam ist, wenn das Kupfer aus der Lauge in die Kohlenoxydatmosphäre hineinragt, bildet den negativen, die Luftelektrode den positiven Pol. Die Elektrode des letzteren besteht aus Kupfer, das mit hydratischem Kupferoxyd bedeckt ist. Verwendet man als positive Elektrode Platin, so steigt die EMK auf 1,17 Volt. Die EMK der Kohlenoxydkette sollte bei Zimmertemperatur nach Tab. XIII 1,344 Volt betragen, doch ist dieser Wert unter der Voraussetzung berechnet, daß der Partialdruck der an der

Reaktion teilnehmenden Gase CO und CO_2 eine Atmosphäre betr . *Hofmann*'schen Element wird das CO nicht zu CO_2, sondern zu K in alkalischer Lösung verbrannt, d. h. anders ausgedrückt, es wird Kohlenoxyd in Kohlendioxyd von dem geringen Partialdruck verwandelt, wie er über einer alkalischen Karbonatlösung herrscht. Zieht man diese Verhältnisse in Rechnung, so wäre für die Kohlenoxydkette, wie *Auerbach* (147) berechnet hat, eine EMK von 1,684 Volt zu erwarten. Daß diese nicht erreicht wird, liegt, wie *Hofmann* gezeigt hat, daran, daß irreversible Vorgänge in der Kette verlaufen, die sich u. a. dadurch äußern, daß im ruhenden Element am Kohlenoxydpol Wasserstoff auftritt nach

$$CO + 2KOH \rightarrow K_2CO_3 + H_2.$$

Die chemische Gesamtreaktion in der Kette läßt sich darstellen durch die Gleichung

$$CO + {}^1/_2\,O_2 + 2\,KOK \rightarrow K_2CO_3 + H_2O.$$

Das Element liefert bei gewöhnlicher Temperatur eine Spannung von 0,9 Volt, dem Elektrolyten soll Aetzkalk zugesetzt werden, um das auftretende Karbonat zu kaustifizieren (148).

Ueber die technische Brauchbarkeit des *Hofmann*'schen Kohlenoxydelementes sind bisher noch keine Mitteilungen an die Oeffentlickeit gelangt. Aus den vorstehenden Erörterungen geht jedoch hervor, daß die Anordnung von *Hofmann* die bisher beste Lösung des Problems, das Kohlenoxyd bei Zimmertemperatur galvanisch zu verbrennen, darstellt. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß auch dieses Element noch ziemlich weit davon entfernt ist, den theoretisch möglichen Nutzeffekt der Verbrennung des Kohlenoxydes zu liefern. Vergleicht man den bei der Anwendung einer Kupferoxyd-Luftelektrode gemessenen Wert der EMK von 1,04 Volt mit der theoretisch errechneten EMK von 1,684 Volt, so ergibt es einen Nutzeffekt in bezug auf Spannung von rund 62 Proz. Wieweit es möglich ist, in dem Element Stromverluste, die infolge der Diffusion des in Alkalilauge etwas löslichen Kupferoxydes bzw. des Sauerstoffes an die negative Elektrode eintreten können, auszuschalten, ist aus den bisherigen Veröffentlichungen nicht ersichtlich; doch sind, wie es scheint, besondere Maßnahmen nötig, um diese hintanzuhalten. Denn es wird in der oben zitierten Patentschrift (148) vorgeschlagen, dem Elektrolyten etwas Natriumthiosulfat und Schwefelalkali zuzusetzen und zur Vermeidung der Diffusion des Sauerstoffes zwischen die Elektroden ein Kupferdrahtnetz zu schalten. Der Zusatz der genannten Schwefelverbindungen hat offenbar den Zweck, die Löslichkeit des Kupferoxydes in der Alkalilauge zu vermindern.

Bei der großen Bedeutung, welche ein brauchbares Brennstoffelement gerade heute besitzt, wird man den weiteren Ergebnissen der Versuche mit dem Kohlenoxydelement mit großem Interesse entgegensehen. Diese werden auch Aufklärung darüber bringen, ob der Nutzeffekt des Elementes ausreicht, um die Wertverminderung, die das in ihm verwendete Aetzalkali durch Uebergang in Karbonat erleidet und die bei Zusatz von

Aetzkalk im arbeitenden Element durch die Umwandlung des Aetzkalkes in Kalziumkarbonat repräsentiert wird, mit in Kauf zu nehmen.

Bei der technischen Verwendung des Kohlenoxydelementes würde man nicht das reine Kohlenoxyd, sondern das Generatorgas in dem Element zur Stromerzeugung verwenden. Auch bei der zweiten Möglichkeit der billigen Elektrizitätserzeugung in galvanischen Elementen, bei der Knallgaskette, bei der also der Vorgang

$$2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O$$

elektromotorisch nutzbar zu machen wäre, würde man technisch nicht die reinen Gase Sauerstoff und Wasserstoff verwerten, sondern als Sauerstoffquelle Luft, als Wasserstoffquelle Wassergas oder Leuchtgas verwenden.

Bei der elektromotorischen Betätigung des Wasserstoffes an einer platinierten Elektrode, die nach

$$H_2 \rightarrow 2\,H^{\cdot} + 2\,\ominus$$

verläuft, ist das Elektrodenpotential bei Zimmertemperatur gegeben durch den Ausdruck

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0{,}0577}{2} \log \frac{c^2_{H^{\cdot}}}{c_{H_2}}.$$

Auch der Sauerstoff kann in ähnlicher Weise, wenn er eine platinierte Platinelektrode bespült, in den Ionenzustand übergehen:

$$O_2 \rightarrow 2\,O'' + 4\,\oplus.$$

Da Sauerstoffionen neben Wasser nicht beständig sind, so werden sie gemäß

$$2\,O'' + 2\,H_2O \rightarrow 4\,OH'$$

Hydroxylionen liefern und das Potential einer solchen Sauerstoffelektrode für Zimmertemperatur ist dann gegeben (s. S. 42) durch den Ausdruck:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0{,}0577}{4} \log \frac{c_{O_2}}{c_{OH'}^4},$$

d. h. es wird das Potential des Sauerstoffes mit wachsendem Druck des gasförmigen Sauerstoffes positiver und mit wachsender Hydroxylionenkonzentration negativer.

Baut man nun ein galvanisches Element

$$Pt_{Pt}/H_2,\ H_2\,SO_4,\ O_2/Pt_{Pt},$$

so kann eine derartige Knallgaskette Strom liefern, indem Wasser gebildet wird nach

$$2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O,$$

und zwar ist die Sauerstoffelektrode der positive, die Wasserstoffelektrode der negative Pol der Kette. Die technischen Versuche, diese Kette zur Stromerzeugung zu verwerten, sind vor allem von *Mond* und *Langer* (149) ausgeführt[1]), dieselben haben hauptsächlich deswegen nicht zu einem

[1]) Eine Beschreibung der Versuche von Mond und Langer gibt Haber (150).

brauchbaren Ergebnis geführt, weil der Sauerstoff am platinierten Platin zu langsam reagiert und seine Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit auch noch abnimmt.

Die nähere Untersuchung der Knallgaskette hat gezeigt, daß der Sauerstoff an einer platinierten Platinelektrode nicht einfach im Sinne der Gleichungen

$$O_2 \rightarrow 2\,O'' + 4\,\oplus$$
$$2\,O'' + 2\,H_2O \rightarrow 4\,OH'$$

elektrolytisch in Lösung geht, sondern hierbei das fein verteilte Platin von Sauerstoff angegriffen wird, wobei auf der Elektrode kleine Mengen von Platinoxyden und zwar neben PtO_2 sehr geringe Mengen von PtO_3 gebildet werden (151, 152). Das Potential dieses Vorganges ist an einer in 2 n-Schwefelsäure von Sauerstoff von Atmosphärendruck bespülten platinierten Platinelektrode von dem Zustande der Elektrode abhängig, an einer frisch platinierten Elektrode geht es bis zu $\varepsilon_h = + 1{,}14$ Volt herauf, an älteren Elektroden liegt es niedriger, auch ist es mit der Zeit veränderlich. Demgemäß zeigt auch die EMK der Knallgaskette, die übrigens von der Art des Elektrolyten unabhängig ist, in maximo 1,14 Volt, gewöhnlich jedoch nur Werte von 1,08 Volt und darunter. Entnimmt man ihr Strom, so polarisiert sie sich sofort stark infolge der Langsamkeit des stromliefernden Vorganges am positiven Pol. Auf thermodynamischem Wege wurde die EMK der Knallgaskette zu 1,23 Volt berechnet[1]). Es kommt also die EMK der Knallgaskette nicht in ihrer vollen Höhe zustande wegen der an der Sauerstoffelektrode auftretenden Nebenreaktionen, und außerdem erlaubt das Element infolge der starken und mit der Zeit zunehmenden Polarisierbarkeit nicht die Entnahme stärkerer Ströme.

Gelänge es, durch Anwendung von Katalysatoren die Geschwindigkeit des stromliefernden Vorganges soweit zu steigern, daß auch bei Entnahme starker Ströme das Element sich nicht erheblich polarisierte, so wäre die Knallgaskette technisch verwendbar.

Für diesen Zweck geeignete Katalysatoren sind Oxydations- und Reduktionsmittel. Denkt man sich z. B. die Kette aufgebaut

$$Pt/H_2 \text{ Titansalz, Schwefelsäure, Ferrisalz } O_2/Pt,$$

so würde die Kette Strom liefern, indem am negativen Pol das Titano- in Titanisalz überginge nach

$$Ti^{\cdots} \rightarrow Ti^{\cdots\cdot} + \ominus$$

und am positiven Pol Ferri- zu Ferrosalz reduziert würde nach

$$Fe^{\cdots} \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + \oplus.$$

Da nun andererseits gasförmiger Sauerstoff am platinierten Platin Ferrosalz zu Ferrisalz oxydiert und gasförmiger Wasserstoff, wie *Foerster* und *Diethelm* (154) gezeigt haben, unter den gleichen Bedingungen Titanisalze zu Titanosalzen reduziert, so würde eine solche Kette unter Verbrauch von Wasserstoff und Sauerstoff Strom liefern. Doch würde bei

[1]) Die Ausführung der Rechnung siehe z. B. bei Foerster (153).

der vorstehenden Anordnung, z. B. bei Verwendung von 2n-Schwefelsäure, nur eine EMK von etwa 0,75 Volt zu erhalten sein, da an der Wasserstoffseite das Potential $\varepsilon_h = \pm 0{,}0$ und an der Sauerstoffseite entsprechend dem Wert des Normalpotentials $Fe^{\cdots}/Fe^{\cdot\cdot}$ (s. Tab. X) etwa das Potential $\varepsilon_h = +0{,}75$ Volt herrschen würde.

Damit man den praktisch erreichbaren Wert der EMK der Knallgaskette bei einer solchen Anordnung bekommt, muß man Oxydations- und Reduktionsmittel so wählen, daß ihre Potentiale mit denen des Wasserstoffes und Sauerstoffes möglichst übereinstimmende Werte aufweisen. Das ist bei Titansulfat und Wasserstoff der Fall, beim Ferrisalz und Sauerstoff dagegen nicht. Man muß an Stelle des Ferrisalzes ein stärkeres Oxydationsmittel anwenden, als solches ist von *Nernst* (155) das Thallisulfat vorgeschlagen, das also in obiger Kette an Stelle des Ferrisulfates zu treten hätte.

Versucht man die *Nernst*'sche Knallgaskette bei Verwendung von Titansulfat und Thalliumsulfat als Katalysatoren in verdünnter Schwefelsäure (bis 4 n) bei Zimmertemperatur zu betreiben, so bleibt dieslbe stark polarisierbar[1]). Es liegt das, wie gezeigt werden konnte (82), daran, daß unter diesen Verhältnissen nach Lage der Potentiale der Sauerstoff Thalloion nicht zu Thalliion zu oxydieren vermag. Man muß auch hier, wie es scheint, bei höherer Temperatur und in konzentrierter Schwefelsäure arbeiten, da nach Untersuchungen von *Baur* und *Taitelbaum* (144) bei 250° in konzentrierter Schwefelsäure Thallosulfat durch gasförmigen Sauerstoff am Platin glatt zu Thallisulfat oxydiert wird.

Der technischen Verwertung derartiger Knallgaselemente wird immer der hohe Preis des als Elektrodenmaterial erforderlichen Platins hinderlich im Wege stehen. Versuche von *Baur* und *Glässner* (156), durch Uebergang zu einem alkalischen Elektrolyten als Material für die Wasserstoffelektrode Nickel und für die Sauerstoffelektrode Kohle brauchbar zu machen, gaben trotz Verwendung von Cersalz als Katalysator nur ein stark polarisierbares Element, so daß man auf das Platin als Elektrodenmaterial angewiesen bleibt.

---

[1]) Nach unveröffentlichten Versuchen des Verf. mit A. Hermann aus dem Stuttgarter Laboratorium.

KAPITEL IV.
Elektrische Erscheinungen an Phasengrenzen mit großer Oberfläche.

1. Allgemeines.

Die bisherigen Erörterungen haben sich einerseits mit dem Stromdurchgang durch Elektrolyte und anderseits mit der Stromerzeugung in galvanischen Elementen beschäftigt. Beide Erscheinungen sind dadurch gekennzeichnet, daß die Ionen der gelösten Stoffe unter der Wirkung des Spannungsgefälles durch das ruhende Lösungsmittel auf die Elektroden zuwandern und sich an diesen entladen, bzw. daß das Elektrodenmetall in den Ionenzustand übergeht. Die Menge der gebildeten und entladenen Ionen hängt ab von der Elektrizitätsmenge, die das elektrolytische System passiert hat, sie ist durch *Faraday's* Gesetz bestimmt. Anderseits ist der Spannungsunterschied, der an der Phasengrenze Metall-Elektrolyt auftritt, durch die Anwendung der *Nernst*'schen Formel quantitativ zu ermitteln.

Von diesen Erscheinungen sind jene prinzipiell verschieden, bei denen durch die Wirkung eines Spannungsgefälles eine Flüssigkeit oder eine verdünnte Lösung, die zu diesem Zwecke an einen festen nicht leitenden Stoff angrenzen muß, in ihrer Gesamtheit in Bewegung gesetzt wird, oder auch in einer Flüssigkeit suspendierte feste oder flüssige Teilchen durch die Flüssigkeit vom Strom hindurchgetrieben werden. Das erstere Phänomen, bei dem eine Flüssigkeit gegen eine feste Wand durch den Strom verschoben wird, bezeichnet man als die Elektroendosmose oder Elektroosmose, das letztere, bei dem die suspendierten festen (oder flüssigen) Teilchen gegen die umgebende Flüssigkeit verschoben werden, als die Elektrophorese oder auch Kataphorese.

Läßt man umgekehrt an einer festen Wand, die am besten durch ein feinporiges Diaphragma oder ein System von Kapillaren repräsentiert wird, eine Flüssigkeit vorbeiströmen, so tritt z. B. an den beiden Seiten eines von der Flüssigkeit durchströmten Diaphragmas eine Spannungsdifferenz auf, so daß man, sofern man an den beiden Seiten des Diaphragmas Elektroden anbringt, einen Strom gewinnen kann, der nach der Art seiner Erzeugung Strömungsstrom genannt wird, und der durch eine der Elektroosmose entgegengesetzte Wirkung zustande kommt.

Das inverse Phänomen der Elektrophorese, die Erzeugung elektrischer Ströme durch kleine Teilchen, die durch eine Flüssigkeit schnell hindurchbewegt werden, läßt sich ebenfalls realisieren. Es soll jedoch auf diese Erscheinung hier nicht näher eingegangen werden.

2. Die Elektroosmose und Elektrophorese.

Die Bewegung einer Flüssigkeit durch den Strom, die Elektroosmose, läßt sich durch folgende Vorrichtung demonstrieren: Eine Glaszelle ist durch ein poröses Diaphragma in einen Kathoden- und einen Anodenraum unterteilt; füllt man nun die beiden Räume mit einer sehr verdünnten Natronlauge und legt an die Zelle durch in die Anoden- und Kathodenflüssigkeit eingetauchte Metallelektroden ein Spannungsgefälle an, so sinkt das Niveau der Lösung auf der Anodenseite, während es im Kathodenraum ansteigt. Es strömt also unter der Wirkung eines gewissen durch das Spannungsgefälle erzeugten elektroosmotischen Druckes die Lösung durch das Diaphragma hindurch in der Richtung von der Anode zur Kathode. Der Anstieg des Niveaus im Kathodenraum findet solange statt, bis der hydrostatische Druck der gehobenen Flüssigkeitssäule, der bestrebt ist, die Flüssigkeit in den Anodenraum zurückzutreiben, dem elektroosmotischen Druck das Gleichgewicht hält.

Bei der Deutung der Elektroosmose und Elektrophorese geht man von der Tatsache aus, daß bei der Berührung zweier heterogener Stoffe sich an ihrer Grenzfläche ein elektrisches Potentialgefälle ausbildet derart, daß z. B. an der Grenzfläche fest-flüssig sich die feste Oberfläche negativ, die flüssige positiv ladet oder umgekehrt. Bringt man das Glas in Berührung mit Wasser, so lädt sich das Glas negativ und das Wasser positiv. Denkt man sich ein nicht zu enges U-förmig gebogenes Rohr mit Wasser gefüllt (Fig. 21) und senkt nun in die beiden Schenkel des U-Rohres zwei Stromzuführungen ein, so wird die der Glaswand anliegende positiv geladene Wasserschicht von der Kathode angezogen werden und auf diese zuwandern.

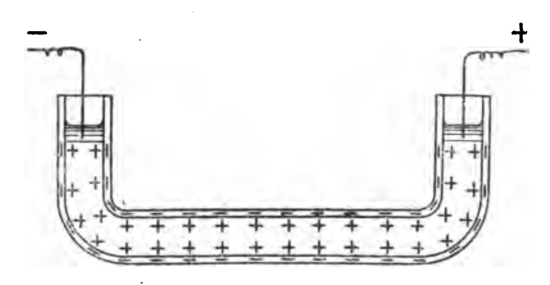


Fig. 21

Eine Niveauerhöhung an der Kathode durch das zuwandernde Wasser wird jedoch nicht eintreten, da dasselbe in der elektrisch neutralen Mitte der Röhre, der Wirkung der Schwere folgend, wieder zurückfließt. Wählt man jedoch den Röhrenquerschnitt so eng, daß das in der Röhrenmitte befindliche Wasser von der Grenzschicht auf seiner Wanderung mitgezogen wird, so wird ein Ansteigen des Wassers an der Kathode zu bemerken sein, das dann zum Stillstand kommt, wenn der hydrostatische Druck der gehobenen Wassersäule dem elektroosmotischen Druck das Gleichgewicht hält. Kann ein solcher sich nicht einstellen, wie z. B. bei

einer horizontal in einer Strombahn liegenden Kapillare, so wird das Wasser unter der Wirkung der Elektroosmose dauernd in der Richtung von der Anode zur Kathode durch die Kapillare hindurchströmen.

Auf die gleiche Ursache ist die Elektrophorese, d. i. die Wanderung suspendierter kolloider Teilchen unter der Wirkung eines Spannungsgefälles zurückzuführen, die z. B. in Erscheinung tritt, wenn man eine feine Aufschlämmung von Ton in Wasser zwischen die Elektroden eines elektrolytischen, nicht durch ein Diaphragma unterteilten Troges bringt und eine Gleichstromspannung von 50—100 Volt an die Elektroden anlegt. Dann wandern die Tonteilchen langsam nach der Anode und scheiden sich dort mit der Zeit ab, während in der Kathodennähe die Flüssigkeit klar wird.

Die Elektroosmose und Elektrophorese bestehen also beide in einer, auf Potentialdifferenzen beruhenden Gegeneinanderbewegung von Flüssigkeit und festem Stoff, und es hängt, wie man sieht, nur von der Versuchsanordnung ab, ob die Bewegung als Elektroosmose oder als Elektrophorese in die Erscheinung tritt.

Bevor auf die Ursache dieser Phänomene näher eingegangen wird, ist es zweckmäßig, kurz die Gesetzmäßigkeiten näher zu erörtern, die sie beherrschen. Man hat sie zunächst durch Untersuchung der Elektroosmose ermittelt. *Wiedemann* (157) hat die elektroosmotische Ueberführung von Wasser durch Diaphragmen aus porösem Ton untersucht, während *Quincke* (158) einzelne Kapillaren verwendete und dabei auch den Einfluß des Materials der Kapillaren auf die Richtung der Elektroosmose feststellte.

Was zunächst den Ladungssinn der bei der Berührung einer Flüssigkeit mit einer festen Wand auftretenden elektrischen Ladungen anbetrifft, so wird dieser, sofern reine Flüssigkeiten an feste Oberflächen angrenzen, geregelt durch eine von *Coehn* (163) aufgefundene Gesetzmäßigkeit, nach der Stoffe von höherer Dielektrizitätskonstante sich bei Berührung mit Stoffen niederer Dielektrizitätskonstante positiv laden. Terpentinöl (Dielektrizitätskonstante 2,2) lädt sich bei Berührung mit Glas (5—6) negativ, wandert also zur Anode, bei Berührung mit Schwefel (2) hingegen positiv und wandert zur Kathode. Es handelt sich hierbei, wie es scheint, um eine allgemein gültige Gesetzmäßigkeit, die man folgendermaßen aussprechen kann: Bei der Berührung der Dielektrika lädt sich der Stoff mit höherer Dielektrizitätskonstante positiv gegen den Stoff mit niederer Dielektrizitätskonstante. Die entstehende Potentialdifferenz ist proportional der Differenz der Dielektrizitätskonstanten der sich berührenden Stoffe (164). Handelt es sich nicht um reine Flüssigkeiten, sondern um Lösungen, so spielen andere Faktoren eine Rolle, auf die später eingegangen wird.

Das Ergebnis der experimentellen Erfahrungen von *Wiedemann* und *Quincke*, die von *Helmholtz* (159) theoretisch gedeutet und von *Lamb* (160) und *Smoluchowsky* (161) weiter bearbeitet wurden, läßt sich auf

Grund weiterer von *Perrin* (162) ausgeführter experimenteller und theoretischer Untersuchungen folgendermaßen aussprechen:

1. Bezeichnet man den Niveauunterschied, der durch die Elektroosmose zwischen Anoden- und Kathodenraum einer mit Diaphragma versehenen Zelle bewirkt wird, mit H, so ist dieser, bei Verwendung desselben Diaphragmas und derselben Flüssigkeit, der angelegten Spannung E proportional, also

$$H = kE. \qquad (1)$$

2. Das in der Zeiteinheit durch ein Diaphragma elektroosmotisch gepreßte Flüssigkeitsvolumen v ist direkt proportional dem Potentialunterschied ε, der zwischen Diaphragma und Flüssigkeit besteht, der Dielektrizitätskonstante D der Flüssigkeit und der Stromstärke I, umgekehrt proportional der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa$ und der inneren Reibung η der Flüssigkeit, so daß also gilt

$$v = k' \frac{\varepsilon . I . D}{\eta . \varkappa}. \qquad (2)$$

Die Konstante k' ist, wie die nähere theoretische Erörterung (165) lehrt, gleich $\frac{1}{4\pi}$ zu setzen.

3. Die theoretische Untersuchung des Phänomens der Elektrophorese, also der Bewegung suspendierter Teilchen in einer Flüssigkeit unter dem Einfluß eines Spannungsgefälles, liefert das Ergebnis, daß die Geschwindigkeit U der Teilchen gegeben ist durch den Ausdruck

$$U = k' \frac{\varepsilon . E' . D}{\eta}, \qquad (3)$$

worin E' das Spannungsgefälle auf 1 cm der Strombahn bedeutet und k' denselben Wert besitzt wie in Gleichung (2).

Bei der praktischen Anwendung der Elektroosmose und Elektrophorese handelt es sich häufig nicht um reine Flüssigkeiten, sondern um Lösungen der Elektrolyte in Wasser. Es ist deshalb wichtig, den Einfluß kennen zu lernen, den in Wasser gelöste Elektrolyte auf die Elektroosmose und Elektrophorese ausüben. Durch diese wird die elektroosmotische Ueberführung stark beeinflußt und zwar dürfte dies hauptsächlich darauf beruhen, daß der Potentialsprung ε durch die Gegenwart von Elektrolyten geändert wird.

Ueber die Wirkung der Elektrolyte auf die Elektroosmose haben Versuche von *Perrin* (162), *Barratt* und *Harris* (166) und von *Freundlich* und *Elisafoff* (167) wertvolles Material beigebracht. *Freundlich* und *Elisafoff* haben die Wirkung der Elektrolyte auf die Elektroosmose an Kapillaren aus Glas und Quarz, die sich beide gegen Wasser negativ laden, untersucht. Dabei ergab sich, daß sämtliche benutzten Elektrolyte, mit Ausnahme der Alkalien, die elektroosmotisch überführten Flüssigkeitsmengen herabsetzten, daß dagegen Alkalien in sehr kleiner Konzentration die durch eine Quarzkapillare überführte Flüssigkeitsmenge erhöhten. Ferner zeigte sich, daß bei den verwendeten negativ geladenen

Kapillaren der Einfluß der Natur der Elektrolyte dahin ging, daß die Kationen der benutzten Elektrolyte an Einfluß deutlich die Anionen überwogen derart, daß bei den Kationen der Leichtmetalle die Verminderung der überführten Flüssigkeitsmengen mit der Wertigkeit anstieg, daß dagegen dieselbe viel größer war bei den H-Ionen, sowie bei den Kationen der Schwermetalle und der organischen Basen, vor allem der basischen Farbstoffe. Bei Verwendung von Thoriumnitrat und Kristallviolett konnte eine Umladung der Glaskapillare erzielt werden, so daß diese eine positive Ladung annahm und nun die Flüssigkeit zur Anode wanderte. Die Beeinflussung der elektroosmotischen Ueberführung erfolgt schon bei außerordentlich kleinen Konzentrationen der Elektrolyte, so konnte die durch eine Quarzkapillare überführte Flüssigkeitsmenge durch einen Zusatz von 0,0000004 Mol $Th(NO_3)_4$ auf die Hälfte herabgesetzt werden.

Perrin fand, daß auch Säuren die von ihm verwendeten negativen Diaphragmen umluden und demgemäß die Wanderungsrichtung der Flüssigkeit umkehrten. Bei positiven Diaphragmen vermindern Alkalien die überführten Flüssigkeitsmengen zunächst, sie laden in etwas höherer Konzentration das Diaphragma negativ, so daß sich die Wanderungsrichtung umkehrt. Säuren verstärken die positive Ladung des Diaphragmas und damit auch die überführte Flüssigkeitsmenge. Es ist also die Wirkung der Säuren und Alkalien bei negativen Diaphragmen umgekehrt wie bei positiven [vgl. auch 414] [1]).

Es hängt, wie man sieht, die Stärke und der Sinn der Ladung eines Diaphragmas nicht nur von dem Material desselben, sondern auch von der Art der angrenzenden Flüssigkeit und der in dieser gelösten Elektrolyte ab.

Eine Aufklärung dieses merkwürdigen Einflusses, den sehr geringe Elektrolytkonzentrationen der an ein Diaphragma angrenzenden Flüssigkeit auf die Ladung desselben haben, gibt eine kurze Erörterung des Verhaltens der Kolloide. Eine kolloide Lösung kommt dadurch zustande, daß feste oder flüssige Stoffe in einer Flüssigkeit, in der sie nicht lösbar sind, so fein verteilt werden, daß sich die Teilchen nicht mehr absetzen, sondern dauernd in der Schwebe bleiben. Unter gewissen Bedingungen kann diese Verteilung soweit getrieben werden, daß die erhaltene kolloide Lösung dem Auge vollkommen klar erscheint. Besteht ein solches kolloides oder wie man auch sagt disperses System aus der Verteilung eines festen Stoffes in einer Flüssigkeit, so bezeichnet man es als Suspension, ist dagegen eine Flüssigkeit in einer zweiten fein verteilt, so liegt eine Emulsion vor. Die Teilchen solcher kolloider Lösungen unterliegen, wenn sie in ein elektrisches Spannungsgefälle gebracht werden, wie schon erörtert, der Elektrophorese, d. h. sie wandern auf eine der Elektroden zu und scheiden sich dort ab. Diese Wanderung kommt dadurch zustande, daß die Teilchen gegenüber der sie umgebenden Flüssigkeit eine Potentialdifferenz besitzen.

---

[1]) Gyemant, der die Versuche Perrin's wiederholte (415), konnte jedoch diese Ergebnisse nicht bestätigen (vgl. auch 416).

Sind sie positiv geladen, so wandern sie zur Kathode, sind sie negativ geladen, so wandern sie zur Anode. Wir haben also ebenso wie bei den Diaphragmen zwischen positiven und negativen Kolloiden zu unterscheiden.

Die Stärke und der Sinn der Ladungen der Kolloidteilchen hängt nun, wie schon längere Zeit bekannt ist, von der Art und der Konzentration der in der Dispersionsflüssigkeit vorhandenen Elektrolyte ab. Demgemäß wird auch ihre Wanderungsrichtung in manchen Fällen durch die Elektrolyte bestimmt sein. Das trifft auch tatsächlich zu. So konnte *Lottermoser* (166) zeigen, daß eine kolloide Jodsilberlösung, die etwas Silbernitrat enthielt, nach der Kathode, eine solche, die etwas Jodkalium enthielt, nach der Anode wandert. In neuerer Zeit hat *Powis* (167), im Anschluß an ähnliche Versuche von *Ellis* (168), den Nachweis geführt, daß in Wasser suspendierte Teilchen von Zylinderöl, die eine negative Ladung besitzen und demgemäß zur Anode wandern, durch Zusatz von Elektrolyten in der Stärke und dem Sinn ihrer Ladung in ganz ähnlicher Weise beeinflußt werden, wie das bei negativen Diaphragmen und Kapillaren früher festgestellt war. So konnte auch hier eine Umladung der Teilchenoberfläche zu einem positiven Potential durch Zusatz eines Thoriumsalzes erzielt werden.

Aber nicht nur für die Wanderungsrichtung, sondern auch für die Beständigkeit einer kolloiden Lösung ist die Größe der elektrischen Ladungen der Teilchen maßgebend. Nimmt die Potentialdifferenz zwischen Teilchen und Flüssigkeit ab, so sinkt auch die Beständigkeit der kolloiden Lösung (168), und zwar existiert, wie es scheint, ein gewisser Mindestwert der Potentialdifferenz an der Oberfläche des kolloiden Teilchens, unterhalb dessen das Teilchen sich aus der kolloiden Lösung ausscheidet. Dieser Wert, den *Powis* als das „kritische Potential“ bezeichnet, liegt bei einer Emulsion von Zylinderöl in Wasser bei etwa 0,03 Volt, wobei der Sinn der Ladung keine Rolle spielt[1]).

Auch bei den Strömungsströmen, die auftreten, wenn Wasser durch eine Kapillare hindurchgepreßt wird, wird die an den Enden der Kapillare gemessene Potentialdifferenz, wie schon *Graf Schwerin* (169) feststellte und neuerdings von *Kruyt* (170) und anderen (171, 172, 173) bestätigt wurde, durch die Gegenwart kleiner Elektrolytkonzentrationen stark beeinflußt und zwar in ähnlicher Weise, wie die Elektroosmose und Elektrophorese (174).

Es ist also bei allen diesen Erscheinungen, die auf der Potentialdifferenz stark entwickelter Oberflächen gegenüber der angrenzenden Flüssigkeit beruhen, der Einfluß der Elektrolyte ein ganz analoger.

Die Ursache dieses Einflusses der Elektrolyte erblickt man heute allgemein in der Erscheinung der Adsorption. Wenn ein fester Stoff an eine Lösung angrenzt, so besitzt er die Fähigkeit, den gelösten Stoff in der seiner Oberfläche unmittelbar benachbarten Lösungschicht anzureichern, ihn zu adsorbieren, so daß in dieser Schicht die Konzentration des gelösten

---

[1]) Vgl. auch R. Zsigmondy, Zeitschr. f. Elektrochemie **23**, 148 (1917).

Stoffes größer ist als in der übrigen Lösung. Diese adsorbierende Wirkung wird dann besonders in Erscheinung treten, wenn der an die Lösung angrenzende Stoff eine stark entwickelte Oberfläche hat, wie es bei den Diaphragmen und vor allem bei kolloiden Teilchen der Fall ist. Die von einer Oberfläche adsorbierte Menge eines gelösten Stoffes hängt ab von der Art und Entwicklung der Oberfläche und von der Art und Konzentration des gelösten Stoffes, sie wird geregelt durch das von *Freundlich* (175) exakt formulierte Adsorptionsgesetz, auf das hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll. Auch die in einer Lösung befindlichen Ionen der Elektrolyte unterliegen dieser Adsorption und zwar werden sie, da sie sich wie selbständige Molekeln verhalten, auch verschieden stark adsorbiert werden, d. h. es werden in die Grenzflächen entweder die Kationen oder die Anionen im Ueberschuß aufgenommen. Durch die positiven Ladungen der adsorbierten Kationen wird daher ein negativ geladenes Diaphragma entladen werden, durch die negativen Ladungen der Anionen wird seine Ladung verstärkt werden. Ebenso wird es mit der Ladung kolloider Teilchen sein, dieselbe kann durch Adsorption von Ionen gleicher Ladung verstärkt, durch Adsorption entgegengesetzt geladener Ionen geschwächt werden. Da die Größe der Potentialdifferenz zwischen kolloiden Teilchen und Flüssigkeit auch für die Beständigkeit einer kolloiden Lösung maßgebend ist, so kann daher auch die letztere durch Elektrolyte entweder erhöht oder vermindert werden, ein Schluß, der durchaus der experimentellen Erfahrung entspricht.

Uebrigens ist die Potentialdifferenz, die bei den elektroosmotischen und elektrophoretischen Erscheinungen auftritt, und die man mit Hilfe der Formeln (2) und (3) berechnen kann, niemals erheblich, sie liegt in der Regel zwischen 0—100 Millivolt.

Zu interessanten Ergebnissen hat die experimentelle Bestimmung der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit von kolloiden Teilchen geführt. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß dieselbe, die nach Formel (3) [S. 89] von der Teilchengröße unabhängig ist, für alle untersuchten Kolloide von der gleichen Größenordnung, nämlich 10 bis $40 \,.\, 10^{-5} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ für $\frac{1 \text{ Volt}}{\text{cm}}$ ist, und derjenigen sehr naheliegt, die, wenn man von den schnellwandernden $H^{\cdot}$ und OH' absieht, für die einfachen anorganischen Ionen beobachtet wurde. Aus Tabelle V (S. 17) geht z. B. hervor, daß die absolute Wanderungsgeschwindigkeit des Na-Ions für $\frac{1 \text{ Volt}}{\text{cm}}$ den Betrag von $45 \,.\, 10^{-5} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ aufweist. Von der gleichen Größenordnung sind auch die Wanderungsgeschwindigkeiten mehrwertiger isomerer anorganischer Ionen[1]), und zwar ist bei diesen die Geschwindigdigkeit von der Zahl der Ladungen pro Ion unabhängig. Es besteht also die merkwürdige Tatsache, daß unabhängig von der Größe der

[1]) Neuere Messungen von Wanderungsgeschwindigkeiten von isomeren anorganischen Ionen: $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (176, 177, 178), MnO_4' und MnO_4'', sowie $FeCy_6'''$ und $FeCy_6''''$ (179).

Teilchen, die sicher bei Kolloiden eine vielfache von jener der Ionen ist, und von der Zahl der Ladungen die Geschwindigkeit aller kleinen Elektrizitätsträger in Wasser annähernd die gleiche ist. *v. Hevesy* (179) erklärt diese Tatsache durch die Annahme, daß das Verhältnis $\frac{E}{R}$ für alle kleinen Elektrizitätsträger in Flüssigkeiten konstant sei, wobei E die elektrische Ladung und R den Radius des Teilchens bedeutet, uud daß ferner in einem gegebenen Flüssigkeitsmedium jedes kleine Teichen, also sowohl Ionen wie kolloide Teilchen, das Bestreben hat, sich auf ein konstantes Potential aufzuladen, dessen Wert er bei Verwendung von Wasser als Flüssigkeit zu 0,07 Volt berechnet. Unter dieser wohl nur annähernd gültigen Vorausetzung müssen auch die Teilchen der verschiedenen Stoffe die gleiche Wanderungsgeschwindigkeit aufweisen.

Die technische Anwendung der diskutierten Erscheinungen, um deren Ausarbeitung und Durchführung sich *Graf Schwerin* (180) große Verdienste erworben hat, hat sich bis jetzt auf solche der Elektroosmose und Elektrophorese beschränkt. Eine Erzeugung von elektrischer Energie mit Hilfe der Strömungsströme ist deswegen nicht möglich, weil bei Verwendung von Wasser, das wohl allein für diese Zwecke in Betracht käme, oder von den sehr verdünnten Lösungen, in denen sich noch Strömungspotentiale ausbilden, der innere Widerstand eines solchen Strömungselementes viel zu hoch wäre, um die Entnahme von Strömen praktisch brauchbarer Stärke zu gestatten.

Die wichtigste Anwendung haben Elektroosmose und Elektrophorese einerseits bei der Entwässerung von Mischungen breiartiger Konsistenz, die sich durch einfaches Filtrieren nicht vom Wasser trennen lassen, andererseits bei der Reinigung von solchen Naturprodukten gefunden, die sich im kolloiden Zustande befinden oder durch eine geeignete Behandlung in einen solchen überführen lassen.

Handelt es sich darum, die Elektroosmose oder Elektrophorese technisch durchzuführen, so muß man Sorge tragen, daß das zu behandelnde Gut in einem Zustand vorliegt, in dem der Potentialsprung an der Grenzfläche der Phasen ein möglichst großer und deshalb die elektroosmotische Wirkung eine möglichst kräftige ist[1]). Dies kann man, wie die vorstehenden Erörterungen lehren, erreichen durch Zusatz von bestimmten Elektrolyten in richtiger Konzentration, die die Wirkung haben, die Ladung der Teilchen zu verstärken, d. h. das Kolloid beständiger zu machen, bzw. bei einem Diaphragma die Geschwindigkeit der elektroosmotischen Ueberführung zu erhöhen. Als ein Mittel, um diese Wirkung bei negativ geladenen Diaphragmen oder negativen Kolloiden zu erzielen, haben wir bereits einen geringen Alkalizusatz kennen gelernt. Derartige Zusätze dürfen jedoch immer nur in kleinen Konzentrationen erfolgen, damit nicht die Leitfähigkeit der Flüssigkeit soweit steigt, daß Elektrolyse einsetzt, weil das Eintreten der letzteren für die Elektroosmose einen Stromverlust bedeutet.

---

[1]) Die nachfolgenden Ausführungen im Anschluß an Supf und Prausnitz (181).

Bei der elektrophoretischen Torfentwässerung besteht die technische Aufgabe darin, den in manchen Gegenden in der Natur vorkommenden Torf mit ca. 90 Proz. Wassergehalt möglichst weitgehend vom Wasser zu befreien. Versucht man das Wasser durch Abnutschen oder eine ähnliche Behandlung aus dem Torf zu entfernen, so gelingt dies deswegen nicht, weil infolge der kolloiden Natur der Torfpartikelchen sich jede Art von Filter stark verstopft. Deswegen hat *Graf Schwerin* vorgeschlagen (182), den Torfbrei elektrophoretisch zu entwässern. Die elektrophoretische Torfentwässerung beruht auf der Tatsache, daß die kolloiden Torfpartikelchen unter der Wirkung eines Spannungsgefälles zur Anode wandern und sich dort in fester Schicht abscheiden, während das Wasser an der Kathode abgezogen werden kann. Es verhält sich der Torf also wie ein negatives Kolloid, dessen Abscheidung durch eine geringe Alkalität der Lösung noch begünstigt wird. Bei der technischen Durchführung dieses Verfahrens wird der natürlich vorkommende wasserreiche Torf in Rohrmühlen zu einem gleichmäßigen Brei mit 90—91 Proz. Wassergehalt vermahlen und in der elektroosmotischen Filterpresse (183) verarbeitet. Die elektroosmotische Filterpresse besteht aus einer Anzahl von Kammern, deren eine Wand aus der massiven Anode und deren andere Wand aus der perforierten Kathode besteht. Setzt man den Torfbrei bei einer Temperatur von 45° und unter Druck in der Filterpresse dem Spannungsgefälle aus, so setzt sich der Torf in dichter Schicht auf der Anode ab, während das Wasser durch die perforierte Kathode abläuft. Für die Gewinnung von 1 t Torf, der mit 65 Proz. Wassergehalt gewonnen wird, wird ein Energiebetrag von 130 K. W.-Std. benötigt. Der so erhaltene Torf mit 65 Proz. Wasser muß zu seiner weiteren Verwendung nachgetrocknet werden. Vermindert man den Wassergehalt durch Nachtrocknen auf 60 Proz., so kann das Produkt nach dem Mondgasverfahren in Generatoren mit Nebenproduktengewinnung vergast werden. Will man dagegen aus dem feuchten Torf ein Brennmaterial für direkte Feuerung herstellen, so geschieht dies durch Ueberführung in Torfbriketts mit 15 Proz. Wassergehalt und einem Heizwert von 4000—4500 Kal.; dabei werden 35 Proz. der Briketts für die Nachtrocknung von 65 auf 15 Proz. Wasser verbraucht.

Der Einführung der elektrophoretischen Torfentwässerung in den technischen Großbetrieb hat, wie es scheint, bisher der Umstand hindernd im Wege gestanden, daß der bei der Elektrophorese gewonnene Torf vor seiner weiteren Verwendung noch einer Nachtrocknung bedarf[1]), erst die Verwendung des Verfahrens in Verbindung mit dem Mondgasverfahren scheint seine wirtschaftliche Durchführung zu ermöglichen.

Dagegen hat sich das elektrophoretische Verfahren der Reinigung von natürlich vorkommendem Ton und Kaolin in der Technik auf das Beste bewährt. Das Verfahren bezweckt, den Ton durch die Elektrophorese zu entwässern und ihn gleichzeitig von seinen bei der Weiterverarbeitung störenden Verunreinigungen (Eisen-

---

[1]) Vgl. F. Foerster (180).

verbindungen, Sand usw.) zu befreien. Zu diesem Zweck wird die Tonsubstanz, die ein negatives Kolloid ist, durch Zusatz eines alkalischen Elektrolyten, z. B. Wasserglas (184), und eventuell unter Beifügung von Wasser so stark aufgeladen, daß sie eine beständige Suspension bildet, während die Verunreinigungen sich absetzen. Die kolloide Tonsuspension wird darauf in der elektroosmotischen Filterpresse oder auch in einer Osmosemaschine (185) der Elektrophorese unterworfen. Die Elektroosmosemaschine ist im Schnitt in Fig. 22 dargestellt.

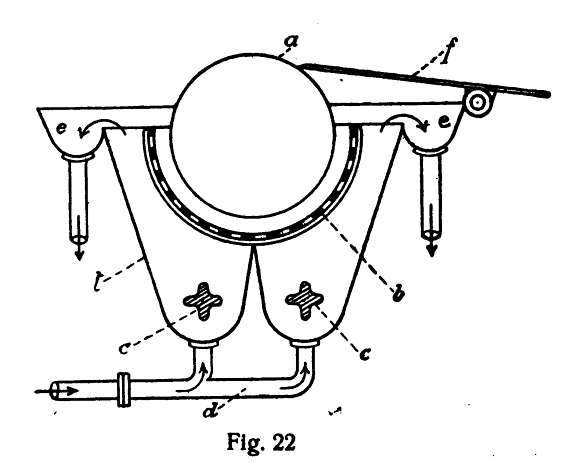


Fig. 22

Die Tonsuspension wird durch das Rohr d dem Trog t zugeführt, wo sie mittels Quirl c aufgerührt und durch die als Sieb ausgebildete Kathode b zur Anode a gelangt, die aus einem rotierenden Hartbleizylinder besteht. An der Anode scheidet sich der Ton in reiner Form mit 12 bis 20 Proz. Wasser ab; derselbe wird durch den Schaber f fortlaufend abgekratzt, während das durch e überlaufende von Ton befreite Wasser wieder zur Aufbereitung neuen Rohmaterials verwendet wird. Der Energieverbrauch von 1 t nach diesem Verfahren gewonnenen Edeltones beträgt bei Verwendung der Osmosemaschine 40 KW-Stunden; bei Benützung der elektroosmotischen Filterpresse nur 20 KW-Stunden.

Der Osmoseton findet nicht nur in der Keramik, sondern auch in der chemischen und pharmazeutischen Industrie Verwendung. Das Verfahren wird zur Kaolinreinigung in Chodau bei Karlsbad in Böhmen, zur Tonreinigung in Staudt bei Montabaur auf dem Westerwald im technischen Großbetrieb angewandt.

Für die Anwendung elektroosmotischer Reinigung, Aufbereitung und Entwässerung sind vom *Grafen Schwerin* bzw. von der von ihm begründeten Elektroosmose-Gesellschaft noch mannigfache Vorschläge gemacht, bei denen immer nach den vorerwähnten Prinzipien gearbeitet wird. Doch kann auf diese nicht näher eingegangen werden und sollen nur noch einige technisch aussichtsreiche Nutzanwendungen erwähnt werden.

Bei der elektroosmotischen Gerbung handelt es sich darum, den Gerbprozeß, der in der Vereinigung und gegenseitigen Durchdringung des Gerbstoffes mit der Hautsubstanz besteht, zu befördern. Dies geschieht, indem man die Häute in einen Gerbbottich hängt, in dem die von Diaphragmen umgebenen Elektroden und die Gerbbrühe sich befinden. Dann wandern im Spannungsgefälle die kolloiden Gerbstoffteilchen, die eine negative Ladung tragen, auf die Anode zu und werden dabei in die Hautsubstanz der Häute hineingetrieben. Auf diese Weise konnte man durch elektroosmotische Gerbung den Gerbprozeß sehr wesentlich abkürzen. Auch dieses Verfahren wird jetzt in die Technik eingeführt (186).

Handelte es sich bei den bisher erörterten Verfahren immer darum, kolloide Teilchen, die durch einen geeigneten Elektrolytzusatz die passende Aufladung erhalten hatten, der Elektrophorese zu unterwerfen, so bedient man sich bei den speziell elektroosmotischen Verfahren der Tatsache, daß die Ladung eines Diaphragmas von seinem Material und von der Art der angrenzenden Flüssigkeit abhängt. Diese Tatsache kann man benutzen, um Kolloide von Elektrolyten zu befreien, und auch mehrere Kolloide voneinander zu trennen. So gelingt es durch einen Prozeß, der eine Kombination von elektrolytischer Ueberführung und Elektrolyse darstellt, z. B. aus Wasserglaslösung eine kolloide Lösung von Kieselsäure herzustellen (187). Bringt man in den Anodenraum einer mit Diaphragma versehenen Zelle eine Wasserglaslösung, wobei zweckmäßig die perforierten Elektroden den beiden Seiten des Diaphragmas dicht anliegen, so wird bei Anlegung eines Spannungsgefälles zunächst Elektrolyse stattfinden mit der Wirkung, daß das Alkali elektrolytisch in den Kathodenraum auswandert, während die Kieselsäure, kolloid gelöst, im Anodenraum verbleibt. Die Elektrolyse findet bei niederer Spannung statt, und erst, wenn der größte Teil des Alkalis aus dem Anodenraum ausgewandert ist, steigt die Spannung stark an. Gleichzeitig setzt die Elektroosmose ein, die nun, wenn das Diaphragma aus Ton besteht und gegen die Lösung eine negative Ladung zeigt, erhebliche Flüssigkeitsmengen aus dem Anoden- in den Kathodenraum überführt. Es wird also zum Schluß die rein elektrolytische Wanderung der Natriumionen durch die elektroosmotische Ueberführung des Wassers unterstützt. Das Reaktionsprodukt ist eine kolloide Lösung von Kieselsäure, die noch die geringen Reste von andern in der Ausgangslösung vorhandenen Säuren enthält. Man kann auch diese entfernen, indem man die Lösung in den Kathodenraum einer elektroosmotischen Zelle bringt, in der Kathoden- und Anodenraum nunmehr durch ein Diaphragma geschieden sind, das gegenüber der Lösung eine schwach positive Ladung zeigt. Dann wird die elektrolytische Wanderung der Anionen der fremden Säuren in den Anodenraum durch die elektroosmotische Ueberführung des Wassers, das jetzt zur Anode strömt, unterstützt.

Nach diesem Verfahren wird technisch reine Kieselsäure hergestellt, die unter dem Namen Osmosil oder Salusil in den Handel kommt.

Ein vollkommen analoges Verfahren erlaubt, aus Aluminatlösungen mit Hilfe der Elektroosmose reine Tonerde darzustellen (188).

Bei der Darstellung der Kieselsäure sind, wie man sieht, zwei Diaphragmen erforderlich, von denen das eine eine positive, das andere eine negative Ladung gegenüber der Lösung besitzt. Die Möglichkeit der Herstellung solcher Diaphragmen von spezifischer Ladefähigkeit ist für die Durchführung der elektroosmotischen Verfahren von großer Wichtigkeit. Die meisten Diaphragmen zeigen gegenüber dem Wasser und verdünnten Lösungen eine negative Ladung. Positiv laden sich Diaphragmen aus gebranntem Korund. Auch Diaphragmen, die aus Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd und ähnlichen Oxyden hergestellt sind, besitzen eine stark positive Ladung (190). Dabei ist man immer in der Lage, die Ladung der Diaphragmen durch geeignete Elektrolytzusätze in einem gewissen Umfange zu beeinflussen.

Die spezifische Ladefähigkeit von Diaphragmen spielt neben der Porengröße derselben eine maßgebende Rolle bei der Reinigung kolloider Substanzen durch fraktionierte Elektroosmose, die angewandt wird bei der Reinigung von Rohglyzerin und von Leim. Bei der Reinigung des Leims arbeitet man folgendermaßen: Eine elektroosmotische Zelle ist durch zwei Diaphragmen in einen Anoden-, Mittel- und Kathodenraum geteilt. Das den Anodenraum abschließende Diaphragma besitzt positive, das den Kathodenraum abschließende negative Ladung. Bringt man die Leimlösung in den Mittelraum, so wandern bei der Elektroosmose die Elektrolyte durch die Diaphragmen in den Anoden- und Kathodenraum, während gleichzeitig die kolloiden Eiweißkörper, die die Färbung und Trübung des Leimes verursachen, sich ausscheiden, so daß die resultierende Lösung den reinen Leim erhält. Man kann eine weitere Reinigung noch erzielen, indem man den Leim selbst durch ein grobporiges Diaphragma hindurchwandern läßt, hinter dem er sich in klarer Lösung anreichert (189).

3. Elektrolytische Erscheinungen an Phasengrenzen.

Die Phänomene der Elektroosmose und Elektrophorese haben ihre Ursache in der Potentialdifferenz, die sich stets ausbildet, wenn eine nicht leitende feste und eine flüssige Phase, oder auch zwei flüssige Phasen, aneinander grenzen. Wie diese Potentialdifferenz zustande kommt, ist noch eine offene Frage, man weiß nur, daß ihre Größe und Richtung von der Art der sich berührenden Stoffe abhängt und daß die Gegenwart von Ionen in der flüssigen Phase den Potentialunterschied an der Grenzfläche maßgebend beeinflußt. Man könnte geneigt sein, die Potentialdifferenz, die bei der Elektroosmose und Elektrophorese und auch bei den Strömungsströmen auftritt, als eine rein elektrostatische Wirkung zu betrachten, wenn nicht an den Phasengrenzen in manchen Fällen gleichzeitig elektrolytische Erscheinungen aufträten. Diese bestimmen ausschließlich den Potentialunterschied an der Phasengrenze, wenn eine Metallelektrode an die Lösung ihres Salzes angrenzt. In diesem Fall ist man, wie dargetan, in der Lage, den Spannungsunterschied an der Grenzfläche der beiden Phasen mit Hilfe der *Nernst*'schen Formel quantitativ zu ermitteln, und die Ursache derselben ist der chemische Vorgang der Bildung oder Abscheidung der Ionen.

Auch die Potentialunterschiede, die auftreten, wenn zwei verschieden konzentrierte wässerige Lösungen desselben Elektrolyten oder zwei Lösungen verschiedener Elektrolyte aneinander grenzen, sind durch die Ueberlegungen von *Nernst* und von *Planck* der Berechnung zugänglich gemacht, nachdem man als ihre Ursache die verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen der beteiligten Elektrolyte erkannt hatte (vgl. S. 47).

Endlich kann auch eine Potentialdifferenz auftreten an der Grenzfläche eines festen Salzes gegenüber seiner gesättigten Lösung entsprechend der Tatsache, daß die Ionenkonzentrationen in den beiden Phasen verschieden sind. Die Größe der Potentialdifferenz wird bestimmt sein durch den Konzentrationsunterschied der Ionen in den beiden Phasen. *Haber* und *Beutner* (191) konnten derartige Potentialdifferenzen der Messung zugänglich machen für den Fall, daß das feste Salz eine, wenn auch geringe, elektrolytische Leitfähigkeit besaß. Das war z. B. der Fall beim festen Chlorsilber. Sie bauten Ketten folgender Anordnung:

$$^{+}Ag/AgCl_{ges.}\text{ in n-}KCl/AgCl_{f.}/AgCl_{ges.}\text{ in n-}AgNO_3/AgCl_{ges.}\text{ in n-}KCl/Ag^{-} \quad (1)$$
I, II, III, IV, V

$$^{+}Ag/AgCl_{ges.}\text{ in n-}AgNO_3/AgCl_{ges.}\text{ in n-}KCl/AgCl_{f.}/AgCl_{ges.}\text{ in n-}AgNO_3/Ag^{-} \quad (2)$$
I, II, III, IV, V

In den Ketten bedeutet $AgCl_{ges.}$ Chlorsilber gesättigt und $AgCl_{f.}$ festes Chlorsilber. In der Kette (1) sind die Potentialsprünge I und V einander gleich, da an beiden Stellen Silberelektroden in gesättigte Lösungen von Chlorsilber in n-KCl eintauchen; an der Phasengrenze IV tritt ein Flüssigkeitspotential von geringer Größe auf, das bestimmt ist durch den Unterschied der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen der beiden aneinander grenzenden Lösungen. Dagegen unterscheiden sich die Potentialsprünge an den Phasengrenzen II und III erheblich voneinander, da bei II eine sehr geringe Ag-Konzentration, bei III eine erhebliche Ag-Konzentration an das feste Chlorsilber angrenzt. Die EMK der Kette wird also, wenn man von dem Flüssigkeitspotential bei IV absieht, gegeben sein durch die Differenz der Potentiale an den Grenzen II und III. Eine entsprechende Erörterung der Kette (2) ergibt, daß für diese die EMK gleich der Differenz der Potentiale an den Grenzen III und IV ist.

Die Messung der Ketten zeigte, daß ihre EMK gleich der einer Konzentrationskette

$$Ag/AgCl_{ges.}\text{ in n-}KCl/AgCl_{ges.}\text{ in n-}AgNO_3/Ag$$

war, deren Betrag sich zu 0,44 Volt ergab. Wenn man also zwei durch Zusatz gleichioniger Salze in ihrer Metallionenkonzentration ungleich gemachte gesättigte Lösungen eines einwertigen Metallsalzes an zwei Seiten des festen Metallsalzes angrenzen läßt, so ist die an den beiden Seiten des Metallsalzes auftretende Potentialdifferenz gleich der EMK der durch die beiden Lösungen und das Metall gebildeten Konzentrationsketten und daher gegeben durch den Ausdruck

$$EMK = RT \ln \frac{c'_{Ag^{\cdot}}}{c''_{Ag^{\cdot}}},$$

wenn mit $c'_{Ag^·}$ und $c''_{Ag^·}$ die Silberionenkonzentrationen in den beiden Lösungen bezeichnet werden. Es verhält sich also in diesem Falle das feste Metallsalz wie eine zwischen die beiden Lösungen geschaltete Platte aus dem Metall selbst.

Ganz ähnliche Erscheinungen wie an der Grenzfläche eines festen Salzes gegenüber seinen gesättigten Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen der Metallionen treten auf, wenn eine halbdurchlässige Membran, die wohl dem Wasser, aber nicht den Ionen der in diesem gelösten Elektrolyte den Durchtritt gestattet, zwischen zwei Elektrolytlösungen geschaltet wird. Ketten dieser Art sind von *Haber* und *Klemensiewicz* (192) unter Verwendung einer Membran aus sehr dünnem Glas, deren beiderseitige Oberflächen durch Behandeln mit Wasserdampf aufgequollen waren, untersucht. In einer Kette

III IV
Hg/Hg Cl in 0,1 n-KCl/Alkali/Glasmembran/Säure/HgCl in 0,1 n-KCl/Hg

nehmen die beiden quellbaren Oberflächen der Glasmembran nur das Wasser, aber nicht die in diesem gelösten Elektrolyte auf, so daß in ihnen die Konzentrationen von $H^·$ und OH' konstant sind. Es verhält sich also die Membran wie eine Wasserelektrode, deren Wirksamkeit mit der des Chlorsilbers vollkommen analog ist. Demgemäß entsprach die Potentialdifferenz an den Grenzflächen III und IV der EMK einer Säure-Alkalikette, deren Wert durch die Konzentration von Alkali und Säure im Sinne der *Nernst*'schen Formel quantitativ bestimmt war.

Phasengrenzpotentiale von der Art der vorstehend geschilderten treten nun auch auf, wenn man zwischen Salzlösungen eine mit Wasser mischbare organische Flüssigkeit schaltet. Derartige Ketten, auf die hier nicht eingegangen werden soll, da ihre Bedeutung mehr auf dem Gebiete der Physiologie als auf dem der praktischen Elektrochemie liegt, sind in den letzten Jahren hauptsächlich von *Baur* (193, 194) und von *Beutner* (195) untersucht (196, 197).

Die in diesem Abschnitt erörterten Phasengrenzpotentiale kommen dadurch zustande, daß in zwei aneinander grenzenden Phasen, von denen jede eine gewisse Leitfähigkeit besitzt, Elektrolyte enthalten sind, deren Ionenkonzentrationen in den beiden Phasen verschiedene sind. Die EMK der durch solche Elektroden gebildeten Ketten konnte *Haber* mit Hilfe der thermodynamischen Ueberlegungen von *Nernst* der quantitativen Berechnung zugänglich machen und das Ergebnis der Rechnungen durch das Experiment bestätigen. Mit den Spannungsdifferenzen, die bei der Elektroosmose an den Phasengrenzen eine Rolle spielen, sind, worauf in letzter Zeit wieder *Freundlich* und *Rona* hinweisen (174), diese Potentialdifferenzen nicht identisch, was schon daraus hervorgeht, daß ihr Betrag häufig ein wesentlich größerer ist, als bei den ersteren.

4. Die Elektrostenolyse.

Unterwirft man in einer Zelle, die durch ein Diaphragma oder durch eine sonstige mit feinen Poren versehene Zwischenwand in zwei Räume

geteilt ist, die Lösungen gewisser Metallsalze in verdünnter Lösung der Elektrolyse, so tritt unter geeigneten Bedingungen in den Poren der Zwischenwand Metallabscheidung auf. Man bezeichnet diese Erscheinung als Elektrostenolyse. Nach den Untersuchungen von *Braun* (198) tritt Elektrostenolyse auf bei den Lösungen von Silbernitrat, Bleinitrat, Goldchlorid, Kobaltnitrat, Palladiumnitrat, Platinchlorid, Eisensulfat und Thalliumsulfat. Die Deutung des Phänomens erblickt *Coehn* (199) darin, daß das negativ geladene Diaphragma die Metallionen anzieht. Gerät nun der flüssige, die Metallionen enthaltende Teil der Doppelschicht bei Anlegung einer Spannung von genügender Größe in elektroosmotische Bewegung, so werden die positiven Metallionen an die Austrittsstelle der Poren gelangen und dort wie an einer metallischen Elektrode sich abscheiden. Die abgeschiedenen Metalle, die als Mittelleiter fungieren, werden nur dann zu einer sichtbaren Schicht anwachsen können, wenn das in der Lösung enthaltene Säureradikal das Metall nicht angreift, oder wenn, wie z. B. beim Blei, Silber und Thallium, sich an der anodischen Seite des Mittelleiters ein schwerlösliches Superoxyd bilden kann.

Freundlich (200) knüpft zur Erklärung der Elektrostenolyse an die Tatsache an, daß der Eintritt derselben an eine bestimmte Mindeststromdichte gebunden ist, die nur bei ziemlich hoher Klemmenspannung der Zelle erreicht wird. Er nimmt an, daß infolge der hohen Stromdichte die Temperatur in den Poren des Diaphragmas so hoch steigt, daß das Wasser zerlegt wird und der gebildete Wasserstoff die Metallionen reduziert.

Diese Auffassung ist jedoch nicht haltbar zur Erklärung der elektrolytischen Erscheinungen, die der Elektrostenolyse ähnlich sind, und die an Membranen eintreten, die durch höhere Temperatur zerstört werden. Schon *Ostwald* (201) beobachtete, daß an einer Membran aus Kupferferrozyanid, die eine Kupfersulfat- und Ferrozyankalilösung voneinander trennte, bei Stromdurchgang an der der Anode zugekehrten Seite eine Abscheidung von metallischem Kupfer eintrat, wenn der Anodenraum Kupfersulfatlösung enthielt. Neuerdings sind die Erscheinungen, die an derartigen Membranen beim Stromdurchgang auftreten können, von *Bethe* und *Toropoff* (202) eingehend untersucht. Diese fanden, daß bei der Elektrolyse sehr verdünnter Neutralsalzlösungen mit Spannungen von 100 Volt an einer eingeschalteten Membran aus Kollodium, Pergamentpapier usw. die Lösungen an der der Anode zugewandten Seite alkalisch, an der der Kathode zugewandten Seite sauer wurden. Auch beobachteten sie, daß eine Kollodiummembran bei der Elektrolyse von 0,1 n-Silbernitratlösung an der Anodenseite sich mit einem schwarzen Niederschlag bedeckte, den sie für metallisches Silber hielten. Auch diese Erscheinungen stehen, wie *Bethe* und *Toropoff* zeigen konnten, mit der Elektroosmose im Zusammenhang, und sie sind, wie die letztere, durch zugesetzte Elektrolyte stark beeinflußbar. Eine einwandfreie theoretische Deutung derselben ist jedoch noch nicht möglich gewesen.

KAPITEL V.

Die Elektrodenpotentiale bei der Durchführung elektrolytischer Prozesse.

1. Allgemeines.

Taucht man zwei Kupferbleche als Elektroden in eine Kupfersulfatlösung, so zeigen beide Elektroden gegenüber der Lösung das gleiche Potential. Legt man an die Elektroden eine Spannung an, so beginnt die Elektrolyse, indem an der Anode Kupfer in Lösung geht und an der Kathode sich dasselbe abscheidet. Die Elektrolyse der Kupfersulfatlösung findet an Kupferelektroden auch dann statt, wenn die angelegte Spannung beliebig klein ist. Unterbricht man die Elektrolyse, so ist, sofern man durch Rühren des Elektrolyten das Auftreten von Konzentrationsunterschieden an den Elektroden verhindert hat, das Potential der beiden Elektroden wiederum das gleiche, und ein an die beiden Elektroden angelegtes Voltmeter zeigt daher die Klemmenspannung von Null Volt.

Verwendet man an Stelle der beiden Kupferbleche zwei Platinbleche als Elektroden, von denen das als Anode benutzte zweckmäßig platiniert ist, so zeigt sich, daß nunmehr nicht mehr jede beliebig kleine an die Elektroden angelegte Spannung einen Stromdurchgang und damit Elektrolyse der Kupfersulfatlösung bewirkt, sondern es ist hierfür ein ganz bestimmter Spannungsbetrag erforderlich. Auch ist der elektrolytische Vorgang ein anderer als bei Verwendung von Kupferelektroden, indem an der Anode Sauerstoffentwicklung stattfindet, während an der Kathode, wie vorher, Kupfer abgeschieden wird. Unterbricht man die Elektrolyse, so zeigt ein unmittelbar nach der Unterbrechung an die Elektroden geschaltetes Voltmeter eine Spannung an, deren Auftreten beweist, daß die Potentiale der beiden Elektroden verschiedene sind. Die Verschiedenheit der Potentiale beruht darauf, daß die platinierte Anode durch die Elektrolyse zu einer Sauerstoffelektrode, die Kathode zu einer Kupferelektrode geworden ist, so daß also der Strom ein galvanisches Element

$$O_2/CuSO_4/Cu$$

gebildet hat, in dem die Kupferelektrode der negative, die Sauerstoffelektrode der positive Pol ist. Dieses Element vermag in den äußeren Stromkreis einen Strom zu senden, dessen Richtung die entgegengesetzte des elektrolysierenden Stromes ist. Dasselbe ist während der Elektrolyse dauernd der zur Elektrolyse angelegten Spannung entgegengeschaltet, seine elektromotorische Gegenkraft muß von dieser überwunden werden, damit Elektrolyse stattfinden kann.

Bei der Elektrolyse der Kupfersulfatlösung an Kupferelektroden ist die Bildung eines derartigen galvanischen Elementes nicht möglich, da hierbei die Wirkung des Stromes an den Elektroden nur darin besteht, daß die Kupferanode an Gewicht ab-, die Kathode zunimmt. Außerdem wird, sofern man mit ruhendem Elektrolyten arbeitet, an der Anode die Lösung an Kupfer mit der Zeit konzentrierter, an der Kathode verdünnter, d. h. es wird unter diesen Umständen mit der Zeit das Potential der Anode positiver, jenes der Kathode negativer, und demgemäß wird sich dem elektrolysierenden Strom ein Konzentrationselement entgegenschalten, dessen EMK jedoch immer klein ist. Man kann dieses durch Rühren des Elektrolyten fast zum Verschwinden bringen.

Bei der Elektrolyse der Kupfersulfatlösung mit Platinelektroden ist also während der Elektrolyse dauernd die Spannung des durch die Elektrolyse gebildeten gegengeschalteten Elementes, die man als die Polarisationsspannung bezeichnet, zu überwinden. Eine Polarisationsspannung wird immer dann auftreten, wenn Metallsalzlösungen an unangreifbaren Elektroden elektrolysiert werden. Ihr Betrag wird davon abhängen, welche Vorgänge bei der Elektrolyse an der Anode und Kathode stattfinden. Unterbricht man die Elektrolyse, so zeigt ein unmittelbar nach der Unterbrechung an die Elektroden gelegtes Voltmeter von hohem inneren Widerstand angenähert den Wert der Polarisationsspannung, doch sinkt die Spannung mit der Zeit rasch infolge des Stromverbrauches des Voltmeter-Stromkreises. Die genaue Messung der Polarisationsspannung ist, wie *Le Blanc* (203) gezeigt hat, dadurch möglich, daß man den die elektrolytische Zelle passierenden polarisierenden Strom durch einen Stimmgabelunterbrecher oder einen mit Motor betriebenen Unterbrecher abwechselnd schließt und unterbricht und dabei unter Verwendung einer Kompensationsschaltung die EMK des auftretenden Polarisationselementes mißt.

Auf diese Weise ist es möglich, die gesamte Polarisationsspannung P einer elektrolytischen Zelle zu messen. Dieselbe setzt sich zusammen aus der Polarisationsspannung der Anode E_A und jener der Kathode E_K, so daß die Beziehung besteht:

$$P = E_A + E_K.$$

Die Polarisationsspannungen E_A und E_K geben den Potentialunterschied an, der zwischen den Elektroden und der angrenzenden Lösung während des Stromdurchganges herrscht. Ihre Einzelbeträge sind in der Weise experimentell zu ermitteln, daß man z. B., wenn es sich darum handelt, E_K zu bestimmen, die Kathode mit einer Normalelektrode zu einem galvanischen Element kombiniert, indem man beide durch einen mit einer leitenden Lösung gefüllten Heber miteinander verbindet und die EMK bestimmt. Dabei muß man, damit nicht ein Teil der stromdurchflossenen Lösung in den Stromkreis des galvanischen Elementes gelangt, dasjenige Ende des Hebers, das in die Zelle taucht, und das man zweckmäßig kapillar auszieht und rechtwinklig umbiegt, dicht auf die Mitte der Kathode pressen.

Die Polarisationsspannung P stellt nicht den gesamten Spannungsbetrag dar, der aufzuwenden ist, um einen Stromdurchgang durch die Zelle zu bewirken, und der dabei an den Elektroden mit dem Voltmeter als Klemmenspannung gemessen wird. Vielmehr kommt zu dieser noch der Spannungsbetrag hinzu, der erforderlich ist, um den Widerstand der Lösung bei Stromdurchgang zu überwinden. Beträgt die Stromstärke bei der Elektrolyse J Ampere und der Widerstand der zwischen den Elektroden befindlichen Lösung W Ohm, so ist der zur Widerstandsüberwindung notwendige Spannungsbetrag gleich J.W, und demgemäß die bei der Elektrolyse gemessene Klemmenspannung E der Zelle gegeben durch

$$E = J.W + E_A + E_K = J.W + P.$$

Wird J gleich Null, so ist

$$E = P$$

d. h. derjenige Spannungsbetrag, der aufzuwenden ist, um gerade einen Stromdurchgang durch eine elektrolytische Zelle zu erzielen, und den wir als die Zersetzungsspannung der betreffenden Lösung bezeichnen, ist gleich der Spannung des an den Elektroden durch den Strom gebildeten Polarisationselementes. Die Zersetzungsspannung gibt das Minimum an Spannung an, das für die Elektrolyse aufzuwenden ist, für ihre experimentelle Bestimmung benutzt man folgende Anordnung (s. Fig. 23):

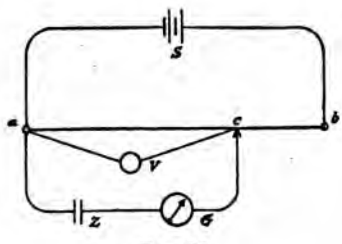


Fig. 23

Die Stromquelle S ist durch den Gefällsdraht a b kurz geschlossen. Ein zweiter Stromkreis zweigt einerseits von a, andererseits von dem Gleitkontakt c ab. In demselben befindet sich die elektrolytische Zelle Z und das Galvanometer G. Man legt, von a beginnend, mit Hilfe des Gleitkontaktes c allmählich steigende Spannungen an die Zelle Z und beobachtet das Galvanometer. Dies zeigt, so lange man sich unterhalb der Zersetzungsspannung befindet, nur geringe und mit der Zeit zurückgehende Ausschläge an, wenn man als Elektroden in der Zelle kurze, vor dem Versuch ausgeglühte und dann eine Zeitlang in der Versuchslösung kurzgeschlossene Platindrähte anwendet. Ist die Zersetzungsspannung erreicht, so tritt stärkerer Stromdurchgang ein, der durch einen kräftigen Ausschlag des Galvanometers angezeigt wird. Die in diesem Moment durch das mit a und c verbundene Voltmeter V gemessene Spannung ist die Zersetzungsspannung.

Nach dieser Methode hat *Le Blanc* (204) für normale Lösungen folgende Zersetzungsspannungen bestimmt:

Tabelle XIV.

$ZnSO_4$: 2,35 Volt	$Pb(NO_3)_2$: 1,52 Volt	$CdCl_2$: 1,88 Volt
$ZnBr_2$: 1,80 „	$AgNO_3$: 0,70 „	$CoSO_4$: 1,92 „
$NiSO_4$: 2,04 „	$Cd(NO_3)_2$: 1,98 „	$CoCl_2$: 1,78 „
$NiCl_2$: 1,85 „	$CdSO_4$: 2,03 „	

Wie man sieht, sind die Zersetzungsspannungen für verschiedene Salze desselben Metalles verschieden. Ebenso ist dies der Fall bei den Säuren und Basen, wie Tabelle XV lehrt.

Tabelle XV.

H_2SO_4: 1,67 Volt	$HClO_4$: 1,65 Volt	$NaOH$: 1,69 Volt
HNO_3: 1,69 „	HCl: 1,31 „	KOH: 1,67 „
H_3PO_4: 1,70 „	HBr: 0,94 „	NH_4OH: 1,74 „

Die in den vorstehenden Tabellen zusammengestellten Werte der Zersetzungsspannungen sind nötig, um gegen die EMK des Polarisationselementes den Stromdurchgang zu erzwingen. Nun setzt sich offenbar die EMK des Polarisationselementes, ebenso wie die jedes anderen galvanischen Elementes, nach unseren früheren Erörterungen zusammen aus der Differenz der Einzelpotentiale der beiden Elektroden, d. h. der Spannungsbetrag, der notwendig ist, um z. B. aus einer normalen Kupfersulfatlösung an einer Platinkathode Kupfer abzuscheiden, wird derselbe sein, der auch im stromlosen Zustand gemessen wird, wenn eine Kupferelektrode in die gleiche Lösung taucht; derselbe beträgt $\varepsilon_h = +0,307$ Volt. Daß diese Voraussetzung zutrifft, wurde von *Le Blanc* für die Metallabscheidung experimentell nachgewiesen (205). Damit also an einer in n-$CuSO_4$-Lösung tauchenden indifferenten Elektrode Kupferabscheidung stattfindet, muß man ihr von außen m i n d e s t e n s so viel negative Elektronen zuführen, daß sie gegenüber der Lösung das Potential $\varepsilon_h = +0,307$ Volt besitzt. Durch dieses von *Le Blanc* gewonnene Ergebnis wurde der sehr wichtige Nachweis geführt, daß dieselben Gesetzmäßigkeiten, die die Gleichgewichtspotentiale der Metalle beherrschen, und die in der *Nernst*'schen Formel ihren Ausdruck finden, auch für die elektrolytische Metallabscheidung Gültigkeit besitzen. Das Gleiche gilt für anodische Vorgänge. Um an einer in Salzsäure tauchenden Platinelektrode elektrolytisch Chlor zu entwickeln, muß man die Elektrode durch Zuführung positiver Ladungen m i n d e s t e n s auf dasjenige Potential bringen [1]), das gasförmiges in die gleiche Lösung eingeleitetes Chlor der Platinelektrode erteilt.

Es sind also die Beträge an elektrischer Energie, die an den Elektroden eines galvanischen Elementes durch den stromliefernden chemischen

---

[1]) Man bezeichnet die Zufuhr positiver Ladungen als eine anodische, jene negativer Ladungen als eine kathodische Polarisierung der Elektrode.

Vorgang gewonnen werden, gleich denen, die man aufwenden muß, um bei der Elektrolyse den chemischen Vorgang im entgegengesetzten Sinne durchzuführen, d. h. die Elektrodenvorgänge sind vollkommen umkehrbar. Bei der näheren experimentellen Untersuchung hat sich jedoch gezeigt, daß die Potentiale, bei denen die Elektrodenvorgänge verlaufen, in vielen Fällen dieses normale Verhalten nicht zeigen, sondern daß häufig sehr viel höhere Spannungsbeträge, die auch von der Zeitdauer der Elektrolyse und von der Stromdichte[1]) stark beeinflußt werden, an den Elektroden bei der Elektrolyse aufzuwenden sind. Mit diesen für die praktische Elektrochemie sehr wichtigen Erscheinungen müssen wir uns zunächst etwas näher beschäftigen.

Auch bei den Elektrodenvorgängen, die vollkommen umkehrbar verlaufen, wird dies nur der Fall sein, wenn die Elektrolyse mit so niedrigen Stromdichten und so kurze Zeit betrieben wird, daß an den Elektroden infolge der elektrolytischen Vorgänge Konzentrationsänderungen nicht eintreten. Elektrolysiert man hingegen mit etwas höherer Stromdichte und längere Zeit, so werden sich Konzentrationsänderungen an den Elektroden nicht vermeiden lassen, die nun ihrerseits die Ursache dafür sind, daß die Reversibilität der Elektrodenvorgänge gestört wird und zur Durchführung derselben ein höherer Spannungsbetrag aufzuwenden ist, als es die *Nernst*'sche Gleichung verlangt. Die hierdurch veranlaßte Polarisation bezeichnet man als die Konzentrationspolarisation.

Man hat hiernach zu unterscheiden zwischen den Potentialen, bei denen die Elektrolyse bei Anlegung der Zersetzungsspannung soeben beginnt und jenen, bei denen sie dauernd durchgeführt werden kann. Im ersteren Falle kann man bei der experimentellen Bestimmung der Elektrodenpotentiale von den während der Elektrolyse an den Elektroden auftretenden Konzentrationsänderungen absehen und das Potential der Elektrode bei ruhendem Elektrolyten nach der auf Seite 103 geschilderten Methode bestimmen. Von *Nernst* und seinen Schülern (206) wurde für diesen Zweck das oben geschilderte Verfahren *Le Blanc's* der Bestimmung der Zersetzungsspannung in der Weise abgeändert, daß sie eine kleine Platinspitze als die eine Elektrode einem großen platinierten Platinblech als der andern Elektrode gegenüberstellten. Arbeitet man mit dieser Anordnung in der Schaltung der Fig. 23, indem man der Zelle allmählich steigende Spannungen zuführt, so erfolgt ein kräftiger Ausschlag des Galvanometers, wenn die Platinspitze auf das Potential polarisiert ist, das den Stromdurchgang erlaubt. Hier, wie auch bei der Bestimmung der Zersetzungsspannung nach *Le Blanc* erhält man Stromspannungskurven von der in Fig. 24 wiedergegebenen Form.

Der Knickpunkt der Kurve gibt die Spannung an, bei der die Elektrolyse beginnt. Handelt es sich z. B. darum, das Potential zu bestimmen, bei dem bei der Elektrolyse einer Säure an der Anode der Stromdurchgang beginnt, so schaltet man die Platinspitze als Anode und das platinierte Platinblech als Kathode. Das Potential der letzteren ist bei den

---

[1]) Die Stromdichte ist die auf die Flächeneinheit der Elektrode bezogene Stromstärke.

sehr kleinen Stromstärken, die in Betracht kommen, konstant und sein Wert leicht zu berechnen. Man ist daher auch in der Lage, das Anodenpotential zu berechnen. Wie man sieht, passieren schon unterhalb des Knickpunktes geringe Strommengen den Elektrolyten. Diese sog. **Reströme** kommen z. B. bei der Elektrolyse einer Sauerstoffsäure dadurch zustande, daß schon unterhalb des Zersetzungspunktes Wasserstoff und Sauerstoff an den Elektroden auftreten von einem Druck, der kleiner ist als eine Atmosphäre. Sie werden also nicht entwickelt, sondern diffundieren in den Elektrolyten hinein, so daß auf diese Weise ein sehr geringer Stromdurchgang durch die Zelle erfolgen kann.

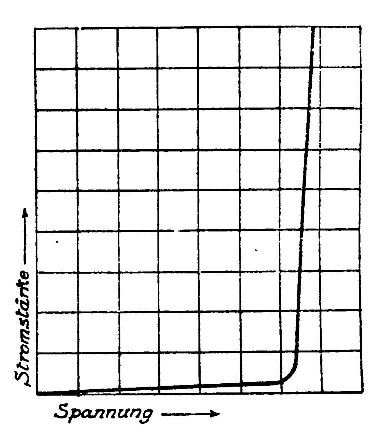


Fig. 24

Handelt es sich darum, die Potentiale der Elektroden bei dauerndem Stromdurchgang und unter Verhältnissen zu bestimmen, unter denen auch die Elektrolyse praktisch durchgeführt wird, so muß man den Konzentrationsveränderungen, die bei der Elektrolyse an den Elektroden auftreten, Rechnung tragen. Man sucht dieselben durch lebhafte Bewegung des Elektrolyten oder auch der als Elektrode dienenden Platinspitze auf ein möglichst geringes Maß herunterzudrücken.

2. Die Stromdichtepotentialkurven kathodischer Vorgänge.

Elektrolysiert man an zwei Elektroden aus Bleiblech eine angesäuerte nicht zu verdünnte Lösung von Bleinitrat, so geht an der Anode das Blei in Lösung und an der Kathode scheidet sich dasselbe ab. In unmittelbarer Nähe der Anode findet infolge des Inlösunggehens des Bleis nach

$$Pb + 2\oplus \rightarrow Pb^{\cdot\cdot}$$

eine Konzentrationserhöhung, an der Kathode durch den umgekehrten Vorgang eine Konzentrationsverminderung statt. Das Potential der Anode muß hierdurch im Sinne der *Nernst*'schen Formel positiver, jenes der Kathode negativer werden, als dies die Gesamtkonzentration des Elektro-

lyten an Bleiionen, die durch die Elektrolyse nicht verändert wird, erwarten läßt. Der Unterschied zwischen dem der Gesamtkonzentration entsprechenden Gleichgewichtspotential und den unter Stromdurchgang an den Elektroden gemessenen Potentialen, den man als die Konzentrationspolarisation bezeichnet, ist um so größer, je größer der Konzentrationsunterschied zwischen der die Elektroden umgebenden Lösungsschicht und der übrigen Lösung ist. Dieser sucht sich auszugleichen einmal durch Diffusion und dann durch elektrolytische Ueberführung, welch letztere einen Teil der durch den Strom an der Anode gebildeten Bleiionen aus der Anodennähe entfernt und solche an die Kathode heranbringt. Die Diffusion kann man unterstützen durch Rühren des Elektrolyten und Erhöhung der Temperatur. Immer aber wird, auch bei starker Rührung des Elektrolyten in unmittelbarer Nähe jeder Elektrode eine dünne Flüssigkeitsschicht vorhanden sein, in der die Konzentration der Bleiionen eine andere ist als im übrigen Elektrolyten. Der Konzentrationsunterschied zwischen dieser Flüssigkeitsschicht und dem übrigen Elektrolyten wird um so größer sein, je höher, bei sonst gleichen Versuchsbedingungen, die Stromdichte ist. Bei diesen Erörterungen ist vorausgesetzt, daß die Elektrodenvorgänge selbst, also der Vorgang

$$Pb + 2 \oplus \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot}$$

sowie der Dissoziationsvorgang

$$Pb(NO_3)_2 \rightleftarrows Pb^{\cdot\cdot} + 2NO_3{}'$$

praktisch mit so großer Geschwindigkeit verlaufen, daß durch sie etwa eine Verzögerung des Ladungsübertrittes in die Lösung oder eine Störung des elektrolytischen Dissoziationsgleichgewichtes nicht veranlaßt werden kann.

In einem solchen Falle wird also die Polarisation lediglich durch Konzentrationsdifferenzen bestimmt sein. Da nun nach der *Nernst*'schen Formel z. B. bei dem zweiwertigen Blei bei Zimmertemperatur eine Konzentrationsänderung um eine Zehnerpotenz nur eine Potentialänderung von 0,029 Volt hervorbringt, so wird das Potential einer Elektrode, an welcher nur Konzentrationspolarisation auftritt, sich mit wachsender Stromdichte nur relativ wenig ändern.

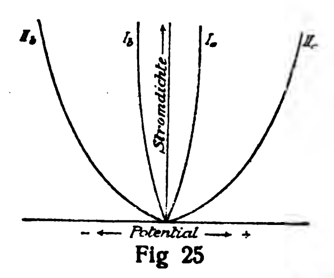


Fig 25

Zeichnet man die Stromdichtepotentialkurve, indem man in ein rechtwinkliges Koordinatensystem als Ordinaten die Stromdichten, als Abszissen die Potentiale aufträgt, so erhält man Kurven vom Typus I der Fig. 25,

wobei Ia den Verlauf bei der anodischen Auflösung, Ib jenen bei der kathodischen Abscheidung zeigt. In der Kurvenzeichnung entspricht der Koordinatenanfangspunkt dem Gleichgewichtspotential des untersuchten Metalles gegen seine Lösung.

Die Form einer Stromdichtepotentialkurve ist abhängig von der Konzentration der verwendeten Lösung, von der Temperatur und von der Rührgeschwindigkeit, mit der der Elektrolyt bewegt wird. Die Polarisation ist um so stärker, je niedriger die Konzentration, die Temperatur und die Rührgeschwindigkeit sind. Steigert man bei der Elektrolyse einer verdünnten Lösung, z. B. an der Kathode, die Stromdichte immer weiter, so wird schließlich eine Stromdichte erreicht, bei der jeweils die durch Diffusion und Ueberführung an die Kathode gebrachten Metallionen sofort abgeschieden werden, so daß ihre Konzentration an der Kathode Null beträgt. Dann wird eine stärkere negative Polarisierung der Elektrode eine weitere Erhöhung der Stromstärke zunächst nicht zur Folge haben, da Metallionen zur Uebertragung der elektrischen Ladungen auf die Elektrode nicht zur Verfügung stehen, d. h. es wird sich eine konstante, vom Potential unabhängige Stromstärke einstellen, deren Betrag lediglich abhängig ist von der Menge der durch Diffusion und Ueberführung nachgelieferten Metallionen. Ist die letztere bekannt, so läßt sich, wie *Nernst* und *Merriam* (207) gezeigt haben, die Stärke dieses sog. Grenzstromes berechnen. Die unter solchen Verhältnissen zwischen der Stromdichte und dem Potential auftretenden Beziehungen sind in Fig. 26 schematisch dargestellt.

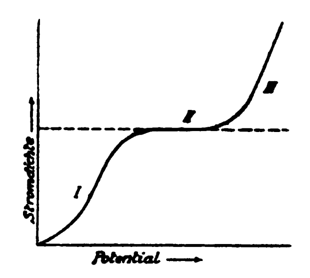


Fig. 26

Das Kurvenstück I stellt die Stromdichtepotentialkurve der Metallabscheidung dar, dieselbe geht bei einer bestimmten Stromdichte in das horizontale, dem Grenzstromgebiet entsprechende Kurvenstück II über, in dem das Potential von der Stromdichte unabhängig ist. Steigert man nun die negative Polarisierung der Elektrode noch weiter, so gelangt dieselbe schließlich auf so stark negative Werte des Potentials, daß auch die Abscheidung von Wasserstoff an der Kathode möglich ist. Diese findet im Verlauf des Kurvenstückes III an der Elektrode statt. Sind in der Lösung verschiedene Metallionen enthalten, die elektrolytisch abscheidbar sind, so wird, sofern keine Komplikationen, wie Legierungsbildung eintreten, zunächst bei niederen Stromdichten das edelste Metall sich abscheiden, bei

genügend gesteigerter Stromdichte wird man über ein Grenzstromgebiet Potentiale erreichen, bei denen die Abscheidung des zweiten Metalls möglich ist und endlich bei weiterer Steigerung der Stromdichte sich nochmals ein horizontales, einem Grenzstrom entsprechendes Kurvenstück anschließen, über das man zu Potentialen gelangt, bei denen die Wasserstoffentwicklung eintritt. In einem solchen Falle wird sich also die Kurve aus drei durch Grenzstromlinien miteinander verbundenen Stromdichtepotentialkurven zusammensetzen.

Von den Fällen, bei denen bei der Elektrolyse an einer Elektrode nur Konzentrationspolarisation auftritt, sind jene prinzipiell zu unterscheiden, bei denen eine wesentlich stärkere, nicht allein auf Konzentrationsänderungen zurückzuführende Polarisation beobachtet wird. Eine solche tritt, wie von *Foerster* und seinen Schülern gezeigt wurde, in besonders ausgeprägtem Maße auf bei der Abscheidung der Metalle Eisen, Nickel und Kobalt aus den Lösungen ihrer Chloride und Sulfate, man erhält bei diesen Stromdichtepotentialkurven von dem Typus IIa und IIb in Fig. 25 (S. 107). Man bezeichnet eine derartige Polarisation, bei der neben der Konzentrationsänderung noch eine andere durch den Elektrodenvorgang selbst bewirkte Ursache eine Rolle spielt, als eine chemische Polarisation (vgl. S. 60). Bevor die möglichen Ursachen der chemischen Polarisationserscheinungen näher diskutiert werden können, ist es notwendig, die Ergebnisse der diesbezüglichen experimentellen Untersuchungen etwas näher zu erörtern.

Nachdem schon früher von *Haber, Foerster, E. Müller* und andern das Auftreten von starken Polarisationen bei verschiedenen Elektrodenvorgängen beobachtet und eingehend untersucht war, hat *Le Blanc* (208) die bei der kathodischen Abscheidung und anodischen Auflösung der Metalle auftretenden Polarisationen unter Verwendung eines Oszillographen erforscht. Er konnte dabei feststellen, daß bei der Mehrzahl der untersuchten Metalle, wie bei Kupfer, Silber, Eisen und Nickel bei ihrer anodischen Auflösung und kathodischen Abscheidung chemische Polarisation auftritt, und zwar an beiden Elektroden in etwa gleichem Umfange. Dagegen hatte es den Anschein, daß Blei und Quecksilber in ihren angesäuerten Nitratlösungen nur Konzentrationspolarisation zeigten.

a) Der Potentialverlauf der elektrolytischen Metallabscheidung.

Nachdem durch die Untersuchungen der vorgenannten Forscher die Ansicht, daß bei der anodischen Auflösung und kathodischen Abscheidung der Metalle das Elektrodenpotential lediglich durch Konzentrationspolarisation bestimmt sei, sich als nicht zutreffend erwiesen hatte, war es zur Orientierung über das Verhalten der Metalle bei der Elektrolyse notwendig, die Stromdichtepotentialkurven für die anodische Auflösung und kathodische Abscheidung der verschiedenen Metalle in den Lösungen ihrer Salze experimentell festzustellen. Diese Aufgabe für eine größere Zahl von Metallen in den Lösungen ihrer verschiedenen Salze in einer Anzahl von sorgfältigen Untersuchungen gemeinsam mit seinen Schülern durchgeführt

zu haben, ist das Verdienst von *Foerster*. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen, die für die technische Elektrolyse der Metalle grundlegend sind, sollen hier an einigen typischen Beispielen erörtert werden[1]).

In Fig. 27 sind die Stromdichtepotentialkurven für die kathodische Abscheidung des Bleis aus seiner schwach mit Salpetersäure angesäuerten normalen Nitratlösung (212) und jene für die Abscheidung des Nickels aus seiner mit 0,5 Proz. Borsäure angesäuerten normalen Chlorürlösung (213) wiedergegeben.

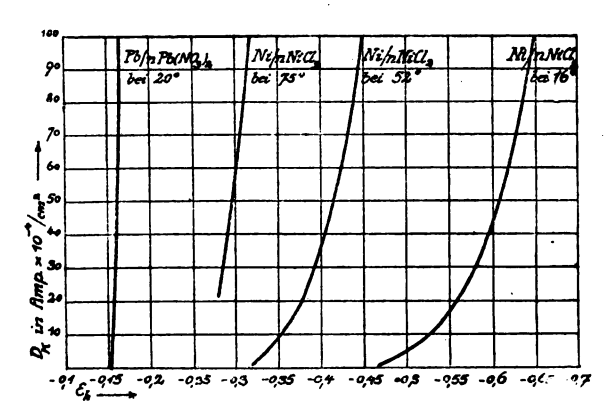


Fig. 27

Die Potentialkurve des Bleis zeigt den Verlauf der Abscheidung für den Fall, daß nur Konzentrationspolarisation auftritt. Wie man sieht, ändert sich in der gutgerührten Lösung das Abscheidungspotential nur wenig mit der Stromdichte, dasselbe liegt dem Gleichgewichtspotential des Metalles gegen die Lösung sehr nahe.

Ein ganz anderes Bild ergibt der Potentialverlauf der Nickelabscheidung. Hier treten erhebliche und mit der Stromdichte stark wachsende Polarisationen auf, die um so größer sind, je niedriger die Temperatur des Elektrolyten ist. Das Nickel ist der Typus eines Metalles, dessen Abscheidung von starker chemischer Polarisation begleitet ist. Die chemische Polarisation läßt sich, wie die Betrachtung der Potentialkurven lehrt, weitgehend beseitigen durch Temperaturerhöhung des Elektrolyten. Aehnlich wie das Nickel verhalten sich, wie die Versuche von *Foerster* und seinen Mitarbeitern gezeigt haben, Eisen und Kobalt bei der Ausscheidung aus den Lösungen ihrer Sulfate und Chloride. Eine Mittelstellung zwischen den stark polarisierbaren Eisenmetallen und dem nur unter Konzentrationspolarisation sich abscheidenden Blei nimmt das Kupfer bei der Abscheidung aus seiner Sulfatlösung ein. Hier tritt eine deutliche, wenn auch nicht sehr erhebliche chemische Polarisation auf.

---

1) Eine zusammenfassende Darstellung der diesbezüglichen Arbeiten findet sich in Foerster's Elektrochemie wässeriger Lösungen, 2. Auflage (1915).

Metalle, die, wie das Kupfer, bei der Abscheidung aus ihren einfachen Salzlösungen nur eine mäßige chemische Polarisation aufweisen, zeigen diese häufig in sehr starkem Umfange, wenn sie aus den Lösungen ihrer Komplexsalze niedergeschlagen werden. Dies geht hervor aus den in Tab. XVI zusammengestellten Messungsergebnissen, die den Arbeiten von *Foerster* und *Coffetti* (214), sowie von *Spitzer* (215) entnommen sind:

Tabelle XVI.

Stromdichte Amp/qcm	Kathodenpotential ε_h in Volt in			
	n-$CuSO_4$	0,1 Mol $KCuCy_2$ in n-KCN	n-$ZnSO_4$	0,1 Mol K_2ZnCy_4 in n-KCN
0,000	+ 0,302	— 0,610	— 0,795	— 1,033
0,001	+ 0,273	— 0,77	— 0,829	— 1,12
0,003	+ 0,262	— 1,12	— 0,838	— 1,25

Während das Kupfer in der normalen Sulfatlösung bei der Stromdichte 0,003 Amp/qcm nur eine Polarisation von 40 Millivolt zeigt, steigt diese bei der Abscheidung aus der 0,1 molaren komplexen Kuprozyanidlösung auf 0,51 Volt. Eine ähnliche, wenn auch nicht so große Steigerung der Polarisation beobachtet man für das Zink beim Uebergang von der Sulfatlösung zu der des komplexen Zyanides.

b) Die Ueberspannung des Wasserstoffes.

Das Potential einer von Wasserstoff umspülten platinierten Platinelektrode, die in eine Säurelösung taucht, ist im stromlosen Zustande bei Zimmertemperatur gegeben durch den Ausdruck:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{0,0577}{2} \log \frac{c^2_{H^\cdot}}{c_{H_2}}.$$

In dieser Formel bedeutet, wie früher erörtert (S. 43), ε_0 das Normalpotential, das dann gemessen wird, wenn als Elektrolyt 2n-H_2SO_4 und Wasserstoff von Atmosphärendruck verwendet werden, und das den Wert ε_h = 0,000 Volt aufweist. Demgemäß sollte an einer in 2n-H_2SO_4 tauchenden platinierten Platinelektrode die elektrolytische Wasserstoffentwicklung beginnen, wenn sie auf dieses Potential polarisiert wird. Dies trifft auch zu. Dagegen sind an fast allen anderen Elektrodenmaterialien negativere Potentiale erforderlich, um die elektrolytische Wasserstoffentwicklung an ihnen einzuleiten. Die Differenz zwischen dem am platinierten Platin gemessenen Gleichgewichtspotential des Wasserstoffes und dem zur Einleitung der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung an einem Kathodenmaterial notwendigen Potential bezeichnet man als die Ueberspannung des Wasserstoffes. Ihr Betrag ist für die verschiedenen Elektrodenmaterialien verschieden, auch weichen die von mehreren Experimentatoren gewonnenen Werte nicht unerheblich voneinander ab, wie aus Tab. XVII hervorgeht:

Tabelle XVII.

Elektrodenmaterial	Ueberspannung des Wasserstoffes in Volt nach Messungen von			
	Caspari (216)	E. Müller (217)	Coehn u. Dannenberg (218)	Thiel u. Breuning (219)
Platiniertes Platin .	0,005	0,01	0,0	0,0
Poliertes Platin . .	0,09	0,07	—	—
Palladium	0,46	0,24	— 0,26	0,0
Gold	0,02	0,06	0,05	0,016
Silber	0,15	0,05	0,07	0,097
Kupfer	0,23	0,03	0,19	0,135
Nickel	0,21	0,03	0,14	0,138
Retortenkohle . .	—	—	—	0,143
Eisen	—	—	0,03	0,175
Eisen i. Natronlauge	0,08	—	—	0,087
Graphit	—	—	—	0,337
Kadmium	0,48	—	—	—
Zinn	0,53	—	0,43	—
Blei	0,64	0,35	0,36	—
Quecksilber	0,78	0,42	0,44	—

Die Ursache für die voneinander abweichenden Werte der verschiedenen Beobachter liegt einmal in der Art der Messung — ein Teil der Ergebnisse wurde dadurch gewonnen, daß die Knickpunkte der Stromspannungskurven bestimmt wurden, bei einem anderen Teil wurde das Potential ermittelt, bei dem soeben sichtbare Wasserstoffentwicklung auftrat, — und außerdem ist, wie die Erfahrung gelehrt hat, die Ueberspannung stark abhängig von der Art der Oberfläche der untersuchten Elektrode. Ist dieselbe rauh oder schwammig, so werden in der Regel niedrigere Ueberspannungen gemessen als an glatten Elektroden.

Für die praktische Elektrolyse spielen die in der Tabelle aufgeführten Beträge der gerade zum Beginn der Wasserstoffentwicklung an einer Kathode notwendigen Spannung keine große Rolle, sondern vor allem diejenigen Werte, bei denen bei höherer Stromdichte die Wasserstoffentwicklung verläuft. Diese sind für einige Metalle von *Tafel* (220) bestimmt worden, man findet die in $2n\text{-}H_2SO_4$ bei 12^0 aufgenommenen Stromdichtepotentialkurven in Fig. 28.

Wie man sieht, sind für alle Metalle, mit Ausnahme des platinierten Platins, die Potentiale der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung sehr stark abhängig von der Stromdichte. Während die Stromdichtepotentialkurven der Wasserstoffentwicklung für die anderen Metalle stetig verlaufen, ist dies beim Antimon, dessen Stromdichtepotentialkurve nach Versuchen von *Scheerer* (221) in die Fig. 28 eingetragen ist, nicht der Fall. Beim Antimon liegen besondere Verhältnisse insofern vor, als hier bei höheren Stromdichten neben Wasserstoffentwicklung auch eine solche von Antimonwasserstoff auftritt. Auf diese, für die Theorie der Ueberspannung wichtige Erscheinung werden wir später noch zurückkommen.

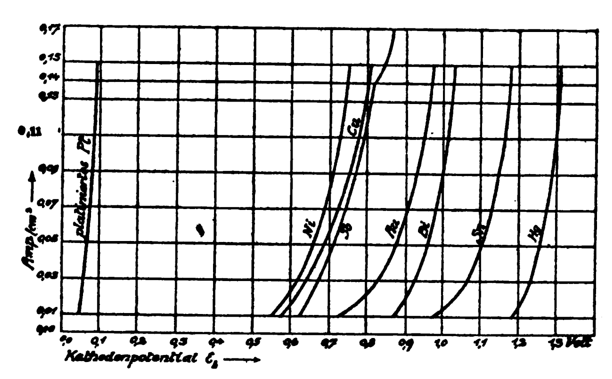


Fig. 28

Auch die bei höherer Stromdichte gemessenen Polarisationen der Wasserstoffentwicklung sind stark abhängig von der Oberfläche der Elektrode, dieselben sind auch häufig bei konstanter Stromdichte zeitlich etwas veränderlich (222)[1].

c) Die gleichzeitige kathodische Abscheidung von Metall und Wasserstoff.

Das Ergebnis der vorstehenden Ausführungen kann man dahin zusammenfassen, daß sowohl die kathodische Abscheidung der Metalle als auch die elektrolytische Entwicklung des Wasserstoffes Prozesse sind, die im allgemeinen nicht reversibel verlaufen, daß vielmehr zu ihrer Durchführung bei praktisch brauchbaren Stromdichten häufig erheblich größere Spannungsbeträge aufzuwenden sind, als nach Lage des Gleichgewichtspotentials des elektrochemischen Vorganges zu erwarten wäre. Diese „Ueberspannungen" spielen eine große Rolle bei der Erörterung der Bedingungen, unter denen bei der elektrolytischen Abscheidung der Metalle gleichzeitig eine Wasserstoffentwicklung eintritt. In der wässerigen Lösung eines Metallsalzes sind immer neben den Ionen des letzeren auch die des Wassers, $H^{\cdot}$ und OH', zugegen. Nimmt man zunächst an, daß Metallabscheidung und Wasserstoffentwicklung reversibel verlaufen, so wird in der Lösung dann die gleichzeitige Abscheidung von Metallen und Wasserstoff möglich sein, wenn das Gleichgewichtspotential des Metalles und des Wasserstoffes einander gleich sind, nur Metallabscheidung wird eintreten, wenn das erstere edler als das letztere, und nur Wasserstoffentwicklung, wenn das erstere unedler als das letztere ist.

Denkt man sich die Elektrolyse ausgeführt in den neutralen, in bezug auf die Metallionen normalen Lösungen der Metalle, so müßten, da der Wasserstoff in einer neutralen Lösung das Potential $\varepsilon_h = -0{,}415$ Volt (s. S. 43) besitzt, alle Metalle, deren Normalpotential edler als dieser

[1]) Neuere Literatur über die Ueberspannung des Wasserstoffes siehe (223), (224), (225), (226), (227), (228).

Wert ist, ohne Wasserstoffentwicklung abscheidbar sein, hingegen aus den Lösungen aller Metalle mit unedlerem Potential nur Wasserstoffentwicklung erfolgen. Nach der Spannungsreihe der Metalle (Tab. IX, S. 37) läge diese Grenze zwischen dem Kadmium und dem Eisen, und hiernach wäre z. B. weder das Eisen noch das Zink elektrolytisch abscheidbar.

Tatsächlich sind nicht nur die beiden letztgenanten Metalle sowohl aus neutraler wie aus saurer Lösung elektrolytisch abscheidbar, sondern es haben neuere Versuche im Stuttgarter Laboratorium gezeigt (229), daß auch das Mangan, dessen Normalpotential um 0,59 Volt unedler als jenes des Wasserstoffes in neutraler Lösung ist, ohne Schwierigkeiten aus wässeriger Lösung sich niederschlagen läßt.

Die Ursache dieser Erscheinungen ist in den Polarisationen, die bei der Metallabscheidung und Wasserstoffentwicklung auftreten, zu erblicken. Ohne auf den häufig recht komplizierten Verlauf der Elektrolyse näher einzugehen, sollen hier nur die theoretischen Grundlagen an einigen schematischen Kurvenzeichnungen kurz erörtert werden (230).

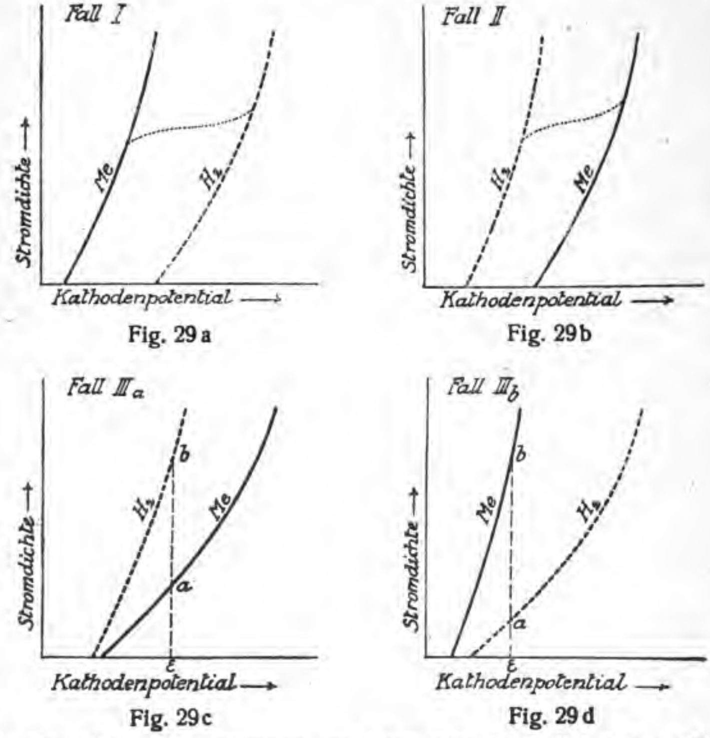


Fig. 29a

Fig. 29b

Fig. 29c

Fig. 29d

In Fig. 29 ist die gegenseitige Lage der Stromdichtepotentialkurven der Metall- und Wasserstoffabscheidung an einer aus dem abzuscheidenden Metall bestehenden Elektrode für die verschiedenen möglichen Fälle graphisch dargestellt.

Fall I. Das Metall wird bei edleren Potentialen abgeschieden als der Wasserstoff, die Stromdichtepotentialkurven von Metall und Wasserstoff liegen weit auseinander. Dieser Fall liegt vor bei den edleren Metallen Silber, Quecksilber, Kupfer, ferner bei Antimon und Wismut und endlich auch bei Blei und Thallium, wenn diese Metalle aus den Lösungen ihrer einfachen Salze abgeschieden werden. Während bei den erstgenannten fünf Metallen dieses Verhalten nach ihrer Stellung in der Spannungsreihe ohne weiteres plausibel erscheint, da sie edler sind als der Wasserstoff, ist es bei Blei und Thallium darauf zurückzuführen, daß an ihnen der Wasserstoff eine sehr hohe Ueberspannung besitzt, so daß selbst in sauren Lösungen die Abscheidung der Metalle ohne gleichzeitige Wasserstoffentwicklung möglich ist.

Die Metalle, für die der Fall I zutrifft, scheiden sich mit 100 Proz. Stromausbeute aus ihren Lösungen ab, sofern die Stromdichte normale Werte nicht übersteigt. Wird die Stromdichte sehr hoch gesteigert, so vermögen die Metallionen allein den Strom nicht mehr zu befriedigen, es wird dann das Kathodenpotential über ein Grenzstromgebiet (vgl. Fig. 26, S. 108) auf das Potential der Wasserstoffentwicklung hinaufschnellen und nun bei weiterer Erhöhung der Stromdichte das Potential der Kurve des Wasserstoffes folgen, während gleichzeitig Wasserstoff und Metall an der Kathode abgeschieden werden.

Fall II. Die Wasserstoffentwicklung erfolgt leichter als die Metallabscheidung. Die Stromdichtepotentialkurve der Metallabscheidung verläuft bei wesentlich unedleren Potentialen wie die der Wasserstoffentwicklung. Demgemäß wird bei normalen Stromdichten an der Kathode nur Wasserstoffentwicklung stattfinden und nur bei höheren Stromdichten das Potential über das Grenzstromgebiet auf die für die Metallabscheidung notwendigen Werte hinaufschnellen. Ist dies der Fall, so ist die Möglichkeit gegeben, daß neben Wasserstoffentwicklung auch Metallabscheidung eintritt. Dieser Fall liegt vor bei den unedelsten Metallen vom Mangan bis zu den Alkalimetallen.

Ob hierbei das Metall an der Kathode tatsächlich gewonnen werden kann, hängt ab von dessen chemischen Eigenschaften. Alle Metalle, für welche Fall II zutrifft, zersetzen freiwillig das Wasser. Beim Mangan, und auch beim Magnesium und Aluminium verläuft diese Zersetzung bei Zimmertemperatur langsam und kommt bald zum Stillstand, da das Metall sich mit einer schützenden Hydroxydschicht umkleidet. Bei den Alkalimetallen hingegen erfolgt die Wasserzersetzung stürmisch und wird auch nicht, da die Hydroxyde in Wasser leicht löslich sind, durch die Bildung der letzteren gehemmt. Eine sichtbare Metallabscheidung wird dann auftreten, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit der elektrolytischen Metallabscheidung eine größere ist als jene der Wasserzersetzung durch das abgeschiedene Metall.

Dies ist der Fall beim Mangan, das aus seiner konzentrierten Sulfatlösung unter geeigneten Versuchsbedingungen mit einer Stromausbeute bis zu 65 Proz. gewonnen werden kann (231). Ebenso kann man aus

einer gesättigten Lösung von Aluminiumchlorid kleine Mengen von Aluminium bei hoher Stromdichte gewinnen (232). Auch das Magnesium läßt sich, wie neuerdings im Stuttgarter Laboratorium (233) gefunden wurde, aus einer konzentrierten Magnesium-Ammoniumsulfatlösung an einer Zinnkathode in schwammiger Form abscheiden. In allen diesen Fällen ist der elektrolytische Vorgang dadurch gekennzeichnet, daß bei niederer Stromdichte nur Wasserstoffentwicklung stattfindet und daß erst bei höheren Werten derselben die Metallabscheidung einsetzt.

Da das Potential der Wasserstoffentwicklung von der Art des Kathodenmetalles abhängt, so wird bei den sehr unedlen Metallen, für die Fall II zutrifft, dasjenige edlere Metall am besten als Kathode für die Abscheidung des unedlen Metalles geeignet sein, an dem die Wasserstoffentwicklung die höchste Ueberspannung aufweist, da bei ihm am ehesten mit steigender Stromdichte dasjenige Potential erreicht wird, bei dem auch die Metallabscheidung möglich ist. Ist dann die Kathode durch die Elektrolyse mit einer Schicht des unedlen Metalles bedeckt, so wird nunmehr die Wasserstoffentwicklung und Metallabscheidung mit derjenigen Ueberspannung verlaufen, die dem unedlen Metall eigentümlich ist.

Diese Erscheinungen werden illustriert durch Fig. 30, in der nach den Untersuchungen von *Bockshammer* (229) die Stromdichtepotentialkurven der Manganabscheidung an einer Platin- (Kurve II), Kupfer- (Kurve I) und Manganelektrode (Kurve III) aus konzentrierter, schwach saurer Manganchlorürlösung dargestellt sind.

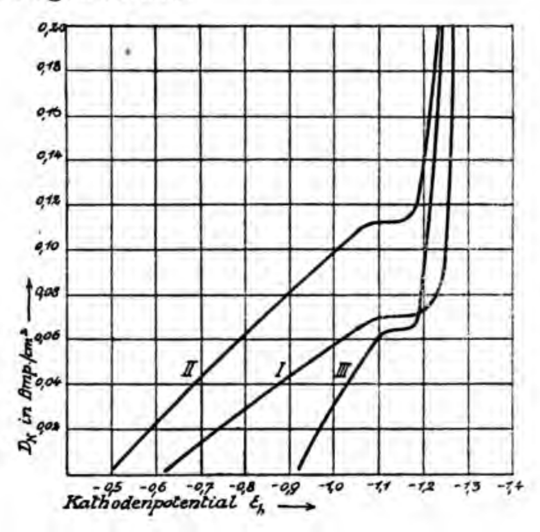


Fig. 30

Die Stromdichtepotentialkurven bestehen aus zwei Kurvenstücken, die durch ein horizontales, dem Grenzstromgebiet entsprechendes Stück miteinander verbunden sind. Auf den bei edleren Potentialen verlaufenden flacheren Kurventeilen findet nur Wasserstoffentwicklung statt, während

auf den steil verlaufenden Kurvenstücken die Wasserstoffentwicklung von der Manganabscheidung begleitet ist, die bis zu 65 Proz. des Stromes für sich in Anspruch nehmen kann. Am Kupfer setzt die Manganabscheidung bei niedrigeren Stromdichten ein als am Platin. Am Mangan selbst hat der Wasserstoff eine höhere Ueberspannung als an den beiden anderen Metallen, da an ihm selbst bei niederen Stromdichten die Wasserstoffentwicklung bei einem Potential von etwa $\varepsilon_h = -1{,}0$ Volt verläuft. Demgemäß ist hier der Potentialunterschied zwischen Wasserstoffentwicklung und Metallabscheidung nur gering. Es beruht dies auf der von *E. Müller* (234) aufgefundenen Tatsache, daß zur Wasserstoffentwicklung an unedlen Metallen mindestens dasjenige Potential erforderlich ist, das dem Gleichgewicht des Metalles gegen die betreffende Lösung entspricht. Das Gleichgewichtspotential des Mangans gegen seine normale neutrale Chlorürlösung wurde von *Bockshammer* zu $\varepsilon_h = -1{,}099$ Volt bestimmt, in der zu obigen Messungen benutzten sauren konzentrierten Chlorürlösung läßt sich dasselbe nicht ermitteln, weil in ihr das Mangan stürmisch Wasserstoff entwickelt. Immerhin darf man annehmen, daß ihm edlere Werte zukommen, als in der normalen neutralen Chlorürlösung, daß also auch hier das *Müller*'sche Prinzip annähernd erfüllt ist.

Fall III. Die Tatsache, daß das Gleichgewichtspotential eines Metalles in einer Lösung demjenigen Wert naheliegt, der zur elektrolytischen Wasserstoffentwicklung an ihm notwendig ist, beherrscht die Erscheinungen bei der elektrolytischen Abscheidung derjenigen Metalle, die, wie Kadmium, Zink und die Eisenmetalle, in der Spannungsreihe zwischen den edlen Metallen und den sehr unedlen Metallen vom Typus des Mangans stehen. Voraussetzung hierbei ist, daß die Kathode, auf der das Metall abgeschieden wird, aus dem Metall selbst besteht. Es werden dann die Stromdichtepotentialkurven der Metall- und Wasserstoffabscheidung beide etwa vom Gleichgewichtspotential des Metalles ausgehen und der Verlauf der Elektrolyse hängt nur davon ab, ob die Stromdichtepotentialkurve des Wasserstoffes oder jene des Metalles steiler gegen die Abszissenachse verläuft. Sowohl im ersteren (Fall IIIa) wie im letzteren Falle (Fall IIIb) findet schon bei niederen Stromdichten Metall- und Wasserstoffabscheidung gleichzeitig statt, und es sind die Gebiete der Wasserstoff- und Metallabscheidung nicht, wie bei Fall I und II, durch ein Grenzstromgebiet voneinander getrennt[1]). Im Falle IIIa wird bei allen praktisch verwendeten Stomdichten die Wasserstoffentwicklung, im Falle IIIb die Metallabscheidung den Hauptteil des Stromes für sich in Anspruch nehmen. Einen Anhaltspunkt dafür, in welchem Umfange bei einem bestimmten Kathodenpotential ε (s. Fig. 29c u. d) der Strom für die Metall- und Wasserstoffabscheidung in Anspruch genommen wird, erhält man, wenn man in ε eine Senkrechte errichtet; es geben dann die durch die Stromdichtepotentialkurven abgeteilten Strecken εa und ab direkt den Anteil, den die beiden Vorgänge vom Gesamtstrom für sich in Anspruch nehmen.

---

1) Auch ein Ueberschneiden der beiden Stromdichtepotentialkurven ist möglich, doch soll dieser Fall hier nicht mehr erörtert werden [vgl. (230)].

Der Fall IIIb liegt z. B. bei der Abscheidung von Zink und Cadmium aus ihren angesäuerten Sulfatlösungen vor. Diese sind auch aus stärker sauren Lösungen mit hoher Stromausbeute abscheidbar, da an ihnen die Wasserstoffentwicklung eine besonders hohe Ueberspannung aufweist. Auch bei der Abscheidung der Eisenmetalle aus ihren schwach angesäuerten Lösungen trifft der Fall III zu, die hier vorliegenden Verhältnisse sind eingehend von *Foerster* und seinen Schülern erforscht (235).

Wir werden die hier gewonnenen theoretischen Ergebnisse bei der Erörterung der praktischen Anwendung der Metallelektrolyse noch weiter verwerten.

d) Die Depolarisation der Metallabscheidung durch kathodische Legierungsbildung.

Wir haben gesehen, daß die Metallabscheidung häufig von einer starken chemischen Polarisation begleitet ist, daß man also eine Elektrode, um an ihr eine Abscheidung zu erzielen, auf ein stärker negatives Potential polarisieren muß, als es nach Lage des Gleichgewichtspotentials des abzuscheidenden Metalles notwendig wäre. Das abzuscheidende Metall verhält sich hierbei so, als ob sein elektrolytischer Lösungsdruck nach der Abscheidung größer wäre, als es seiner Stellung in der Spannungsreihe entspricht. Auch der umgekehrte Vorgang läßt sich realisieren, nämlich der, daß das abgeschiedene Metall einen kleineren elektrolytischen Lösungsdruck zeigt, als dem Gleichgewicht des Metalles gegen die Lösung entspricht. Dieser Fall tritt häufig ein bei der kathodischen Bildung von Legierungen, wenn also z. B. ein Metall auf einer aus einem anderen Metall bestehenden Kathode niedergeschlagen wird, mit der es sich zu legieren vermag. Der elektrolytische Lösungsdruck eines Metalles wird dann in einer Legierung kleiner sein als jener des reinen Metalles, wenn die beiden Komponenten der Legierung miteinander feste Lösungen bilden, und zwar wird man annehmen dürfen, daß der elektrolytische Lösungsdruck des abgeschiedenen Metalles um so kleiner ist, je kleiner die Konzentration des letzteren in der festen Lösung ist. Eine besonders starke Erniedrigung des elektrolytischen Lösungsdruckes eines abgeschiedenen Metalles wird jedoch dann eintreten, wenn dieses mit dem Kathodenmetall eine chemische Verbindung eingeht, die ihrerseits im Ueberschuß des Kathodenmetalles löslich ist. Ein klassisches Beispiel derartiger Depolarisationserscheinungen ist die elektrolytische Bildung von Alkaliamalgamen an Kathoden aus Quecksilber. Obwohl die Alkalimetalle von allen Metallen die höchsten elektrolytischen Lösungsdrucke aufweisen, kann man sie durch Elektrolyse einer Kochsalzlösung an einer Quecksilberkathode gewinnen. Dies ist auf zwei Ursachen zurückzuführen: Einmal benötigt der Wasserstoff am Quecksilber zu seiner Entwicklung eine besonders hohe Ueberspannung, und zweitens bildet das Natrium mit dem Quecksilber Legierungen, die chemische Verbindungen, wie Hg_6Na enthalten, in denen der elektrolytische Lösungsdruck des Natriums besonders stark vermindert ist. Auch an festen Kathodenmetallen, wie z. B. am Blei, kann unter bestimmten Bedingungen Natrium in Form einer Legie-

rung abgeschieden werden, die dann allerdings nicht beständig ist, sondern stürmisch wieder zerfällt, indem das für die Legierungsbildung in Anspruch genommene Blei zerstäubt wird und in Form eines dunklen Nebels im Elektrolyten auftritt (236).

Eine Depolarisation der Metallabscheidung kann auch eintreten bei der Elektrolyse von Lösungen, die zwei Metalle nebeneinander enthalten. So gelingt es unter geeigneten Bedingungen, aus Lösungen, die neben Zink Eisen oder Nickel enthalten, beim Abscheidungspotential des Nickels bzw. Eisens Zink-Eisen- bzw. Zink-Nickellegierungen zu gewinnen, so daß hier also die Abscheidung des unedleren Zinks durch das zweite Metall depolarisiert wird (237, 238, 239). Von technischer Wichtigkeit ist die Tatsache, daß aus geeigneten Komplexsalzlösungen, die Kupfer und Zink bzw.Zinn nebeneinander enthalten, beim Abscheidungspotential des Kupfers Niederschläge von Messing bzw. Bronze gewonnen werden können. Hierauf werden wir bei Besprechung der galvanotechnischen Prozesse noch zurückkommen[1]).

e) Der Potentialverlauf elektrolytischer Reduktionen.

Taucht man eine Platinelektrode in eine Lösung, die Ferro- neben Ferriionen enthält, so ist das Potential der Elektrode gegeben durch den Ausdruck

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + 0{,}0577 \log \frac{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}$$

d. h. es ist die Lage des Potentials gegeben durch das Verhältnis der Konzentration der Ferriionen zu der der Ferroionen. Führt man nun der Kathode negative Ladungen zu, so daß ihr Potential ein unedleres wird als das Gleichgewichtspotential der Ferro-Ferrilösung, so muß sich die Lösung mit der Elektrode ins Gleichgewicht setzen dadurch, daß im Sinne der Gleichung

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}$$

Ferriionen zu Ferroionen reduziert werden. Man kann sich diesen Vorgang, der eine elektrolytische Reduktion ist, auch dadurch zustandekommend vorstellen, daß die der Elektrode zugeführten negativen Ladungen die Wasserstoffionen des Elektrolyten zu atomarem Wasserstoff reduzieren nach

$$H^{\cdot} + \ominus \rightarrow H,$$

der dann die Ferriionen zu Ferroionen reduziert nach der Gleichung

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} + H^{\cdot}.$$

Das praktische Ergebnis der Elektrolyse im vorstehenden Falle ist jedenfalls nur das, daß die der Kathode zugeführten negativen Ladungen

[1]) Eine Zusammenstellung der Forschungsergebnisse über elektrolytische Legierungsbildung findet man bei: R. Kremann, „Die elektrolytische Darstellung von Legierungen aus wässerigen Lösungen", Sammlung Vieweg, Tagesfragen aus den Gebieten der Naturwissenschaft und der Technik (1914).

dazu benutzt werden, je eine positive Ladung der Ferriionen zu neutralisieren und diese in Ferroionen zu überführen. Man bezeichnet diesen Vorgang als eine elektrolytische Reduktion durch Ladungsänderung. Eine solche liegt auch vor, wenn man die auf der Kathode durch negative Polarisierung angehäuften Ladungen einer Lösung zuführt, die Ferrizyanionen enthält, die dadurch in Ferrozyanionen überführt werden nach

$$Fe\,Cy_6''' + \ominus \rightarrow Fe\,Cy_6''''.$$

Bei den vorstehenden elektrolytischen Reduktionen handelt es sich lediglich um eine Ladungsänderung der reduzierten Ionen. Von diesen Reduktionsprozessen unterscheiden sich prinzipiell diejenigen, bei denen die Zusammensetzung des zu reduzierenden Stoffes sich ändert derart, daß entweder sein Sauerstoffgehalt vermindert oder sein Wasserstoffgehalt vermehrt wird. Beispiele dieser Art sind die Reduktion des Nitrations zu Nitrition:

$$2\,H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow 2\,H$$
$$NO_3' + 2\,H \rightarrow NO_2' + H_2O$$

und die Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin:

$$6\,H^{\cdot} + 6\ominus \rightarrow 6\,H$$
$$C_6H_5NO_2 + 6\,H \rightarrow C_6H_5NH_2 + 2\,H_2O.$$

Auch derartige Reduktionsprozesse sind elektrolytisch durchführbar. Bei ihrer Ausführung werden manche Erscheinungen beobachtet, die ähnlich denen sind, die bei der elektrolytischen Metallabscheidung auftreten. Auffallend bei der Metallabscheidung, die ja auch eine elektrolytische Reduktion darstellt, war die Tatsache, daß dieselbe häufig mit erheblichen Polarisationen verläuft, in manchen Fällen jedoch auch, wie bei der elektrolytischen Gewinnung des Bleies aus Nitratlösung, sich reversibel vollzieht, daß ferner bei der Abscheidung der unedlen Metalle in vielen Fällen gleichzeitig Wasserstoffentwicklung stattfindet, während bei der Abscheidung der edlen Metalle der Strom ausschließlich zur Metallabscheidung dient.

Ob eine Metallabscheidung den gesamten der elektrolytischen Zelle zugeführten Strom für sich in Anspruch nimmt, oder ob gleichzeitig Wasserstoff entwickelt wird, hängt, wie erörtert, einerseits vom Gleichgewichtspotential des Metalles und anderseits von der Ueberspannung des Wasserstoffes und von der Polarisation der Metallabscheidung an der benutzten Elektrode ab.

Bei der elektrolytischen Reduktion sind die Verhältnisse in vielen Fällen analoge. Vergleichen wir zunächst die Normalpotentiale der Oxydations-Reduktionsmittel mit dem des Wasserstoffes, so können wir hierzu die Spannungsreihe der Oxydations-Reduktionsmittel (Tab. X, S. 46) heranziehen. Diese lehrt folgendes: In einer Lösung, die normal ist in bezug auf Wasserstoffionen und auf das Ion des Oxydations- und Reduktionsmittels, wird eine elektrolytische Reduktion ohne Wasserstoffentwicklung dann möglich sein, wenn das Normalpotential des Oxydations-Reduktionsvorganges edler ist als jenes des Wasserstoffes. Voraussetzung hierfür ist, daß sowohl die Wasserstoffentwicklung wie die elektrolytische Reduktion

reversibel verlaufen. Diejenigen Reduktionsprozesse, deren Normalpotential unedler ist als das des Wasserstoffes, also z. B. der Vorgang

$$Cr^{\cdots} + \ominus \longrightarrow Cr^{\cdot\cdot}$$

werden sich unter den gemachten Voraussetzungen überhaupt nicht elektrolytisch durchführen lassen. Tatsächlich werden auch hier die Verhältnisse nicht nur durch die Gleichgewichtspotentiale, sondern vor allem durch die Ueberspannung des Wasserstoffes an dem benutzten Elektrodenmaterial und durch die Polarisation, die der Reduktionsvorgang selbst benötigt, bestimmt. Als dritter Faktor kommt noch der Umstand hinzu, daß in vielen Fällen bei elektrolytischen Reduktionen ein katalytischer Einfluß des benutzten Elektrodenmaterials auf die Geschwindigkeit, mit der der elektrolytisch gebildete atomare Wasserstoff das Oxydationsmittel reduziert, festgestellt werden konnte.

Diskutieren wir die Wirksamkeit dieser Faktoren im einzelnen, so orientiert zunächst über den Zusammenhang der Ueberspannung des Wasserstoffes mit dem Potentialverlauf des Reduktionsvorganges die schematische Kurvenzeichnung der Fig. 31.

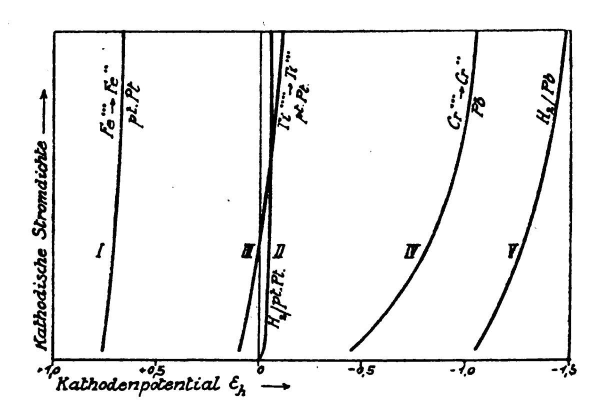


Fig. 31

In dieser bedeutet die Kurve II den Verlauf der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung am platinierten Platin in 2 n-H_2SO_4, die praktisch reversibel erfolgt, die Kurve I den Verlauf des Potentials bei der Reduktion einer Ferrisalzlösung, die ebenfalls am platinierten Platin nur eine geringe Polarisation aufweist (240). Aus der Lage der Kurven I und II läßt sich ohne weiteres entnehmen, daß die Reduktion des Ferrisalzes ohne Wasserstoffentwicklung vor sich geht. Die Kurve III zeigt den ungefähren Verlauf des Potentials bei der elektrolytischen Reduktion einer schwefelsauren Titanisulfatlösung am platinierten Platin nach den Beobachtungen von *Foerster* und *Diethelm* (241). Hier liegen entsprechend der Lage des Normalpotentials der Titani-Titanolösungen (ε_h = — 0,04 Volt) die Verhältnisse so, daß die Stromdichtepotentialkurve des Reduktionsvorganges jene der Wasserstoffentwicklung schneidet. Unterhalb des Schnittpunktes

erfolgt die elektrolytische Reduktion mit 100 Proz. Stromausbeute, während oberhalb desselben die Wasserstoffentwicklung einen Teil des Stromes für sich in Anspruch nimmt.

Die elektrolytische Reduktion einer salzsauren Chromchloridlösung an einer Bleielektrode, deren ungefährer Potentialverlauf nach von *Biesinger* im Stuttgarter Laboratorium ausgeführten Versuchen (242) in Kurve IV dargestellt ist, erfolgt, entsprechend dem unedlen Normalpotential dieses Vorganges ($\varepsilon_h = -0{,}4$ Volt) erst unterhalb $\varepsilon_h = -0{,}4$ Volt, auch benötigt dieselbe, wie man sieht, zu ihrer Durchführung eine ziemlich erhebliche Polarisation.

Die Betrachtung der gegenseitigen Lage der Kurven II und IV lehrt, und das Experiment bestätigt dies, daß die elektrolytische Reduktion von Chromchloridlösungen am platinierten Platin nicht möglich ist. Dagegen konnte dieselbe bis zum reinen Chromosalz durchgeführt werden am Blei, entsprechend der durch Kurve V (243) belegten Tatsache, daß an diesem Metall der Wasserstoff zu seiner Entwicklung einer erheblichen Ueberspannung bedarf.

Einer besonderen Besprechung bedarf noch die katalytische Wirkung des Elektrodenmetalles bei elektrolytischen Reduktionen, die z. B. dahin geht, daß manche elektrolytische Reduktionsprozesse nur an ganz bestimmten Kathodenmetallen möglich sind. Ein Beispiel hierfür ist die elektrolytische Reduktion der Chlorate, die am Eisen leicht durchzuführen ist (244), hingegen an anderen Kathodenmaterialien nicht gelingt. Der verschieden starke katalytische Einfluß eines Kathodenmetalles auf einen elektrolytischen Reduktionsvorgang äußert sich in der Lage des Kathodenpotentials derart, daß dieses bei gegebener Stromdichte um so edler ist, je besser das verwendete Metall den Reduktionsvorgang katalysiert. In Fig. 32 ist als ein besonders prägnantes Beispiel dieser Verhältnisse der Verlauf des Potentials bei der Reduktion einer schwach alkalischen n-KNO_3-Lösung an verschiedenen Kathodenmetallen nach Versuchen von *E. Müller* graphisch dargestellt.

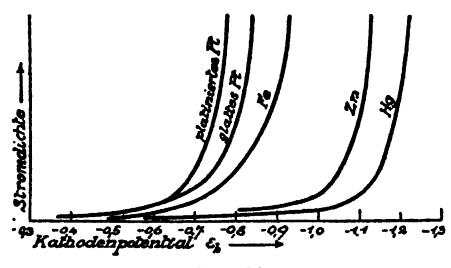


Fig. 32

Man sieht, daß für die Durchführung des gleichen Vorganges am Quecksilber ein um ca. 0,6 Volt negativeres Potential erforderlich ist, als am platinierten Platin.

3. Die Stromdichtepotentialkurven anodischer Vorgänge.

a) Die Entladung des Sauerstoffes und der Halogene.

Die Diskussion des Potentialverlaufs der kathodischen Vorgänge ergab, daß diese häufig bei den praktisch angewendeten Stromdichten nicht reversibel verlaufen, sondern zu ihrer Durchführung noch eines Mehrbetrages an Spannung benötigen, dessen Höhe in jedem einzelnen Falle experimentell ermittelt werden muß. Ganz ähnliche Erscheinungen findet man bei anodischen Vorgängen. Beginnen wir deren Betrachtung mit der anodischen Sauerstoffentwicklung, so liegen hier die Verhältnisse besonders kompliziert deswegen, weil der Sauerstoff sich überhaupt nicht reversibel elektromotorisch zu betätigen vermag. Während die anderen elektromotorisch wirksamen Gase einer platinierten Platinelektrode, die in eine die entsprechenden Ionen enthaltende Lösung eintaucht, ein ganz bestimmtes, durch die *Nernst*'sche Formel geregeltes Potential erteilt, ist dies beim Sauerstoff nicht der Fall. Hier sind die Erscheinungen folgende: Läßt man an einer frisch platinierten Platinelektrode, die in 2 n H_2SO_4 taucht, Sauerstoff vorbeistreichen, so zeigt die Elektrode, wie schon früher (S. 84) erwähnt, nach einiger Zeit das Potential $\varepsilon_h = + 1{,}08$ Volt. Dieser Wert ist jedoch nicht konstant, sondern steigt mit der Zeit auf $\varepsilon_h = + 1{,}15$ Volt, um dann allmählich wieder abzusinken. Schon die Inkonstanz des Potentials zeigt, daß man es hier nicht mit einer reversiblen Betätigung des gasförmigen Sauerstoffes zu tun hat. Vielmehr kommt das gemessene Potential dadurch zustande, daß der Sauerstoff rein chemisch auf das feinverteilte Platin der Platinierung einwirkt und mit diesem Platinoxyd bzw. ein Gemisch von niederen Platinoxyden (245) bildet, die das Potential der Elektrode bestimmen. Der wahre Wert des Sauerstoffpotentials wurde von *Nernst* und von *Wartenberg* (246, 247) aus den Daten des Dissoziationsgleichgewichtes des Wasserdampfes zu $\varepsilon_h = + 1{,}237$ Volt berechnet.

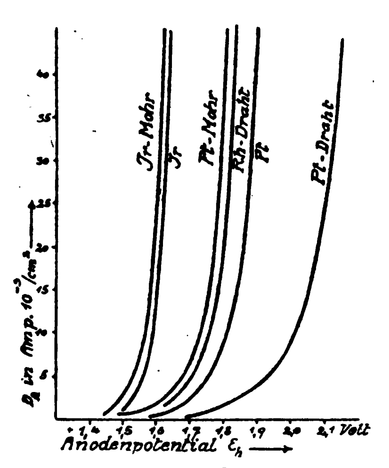


Fig. 33

Während der gasförmige elementare Sauerstoff dadurch gekennzeichnet ist, daß er einer platinierten Elektrode ein niedrigeres Potential erteilt, als seiner reversiblen Betätigung entspricht, sind anderseits zur elektrolytischen Sauerstoffentwicklung z. B. in 2 n - H_2SO_4 erheblich höhere Spannungsbeträge als der berechnete Wert von $\varepsilon_h = + 1{,}23$ Volt aufzuwenden. Diese Mehrbeträge bezeichnen wir als die **Ueberspannung** des Sauerstoffes. Der Verlauf der Ueberspannung des Sauerstoffes an verschiedenen Metallen in 0,1 n - H_2SO_4 ist nach Versuchen von *Westhaver* in Fig. 33 graphisch dargestellt.

Auch beim Sauerstoff ist, wie man sieht, ebenso wie beim Wasserstoff, die Ueberspannung stark abhängig von der Art des Elektrodenmaterials. Der Wert der Ueberspannung des Sauerstoffes steigt für eine bestimmte Stromdichte mit der Zeit stark an (248). Ihr Betrag und der Anstieg mit der Zeitdauer der Elektrolyse wird durch Temperaturerhöhung vermindert.

Auch die Entladung der Halogene ist, wie zuerst von *E. Müller* beim Chlor festgestellt wurde, von einer Ueberspannung begleitet, sofern dieselbe nicht am platinierten, sondern am glatten Platin vonstatten geht (250). Die Kurven der Fig. 34 belegen dies.

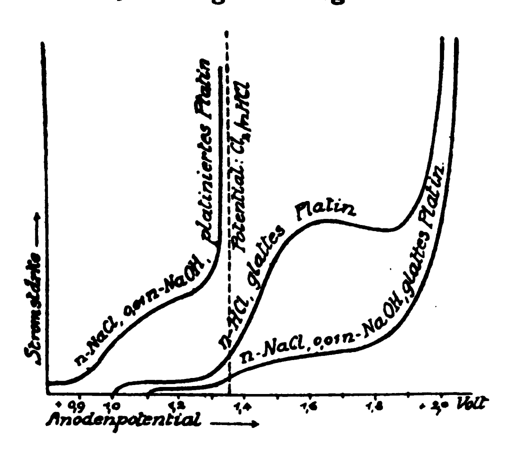


Fig. 34

In der Fig. 34 gibt die gestrichelte Senkrechte den Wert des Gleichgewichtspotentials des Chlors in n - HCl an. Während bei der Elektrolyse einer 0,01 n alkalischen n - NaCl - Lösung am platinierten Platin dieses Potential kaum erreicht wird, wird dasselbe bei der Elektrolyse derselben Lösung am glatten Platin stark überschritten, und auch bei der Elektrolyse von n - HCl am glatten Platin werden bei höheren Stromdichten wesentlich edlere Potentiale erreicht. Ganz ähnliche Verhältnisse liegen nach den Versuchen von *Boericke* und von *Förster* und *Yamasaki* bei der Elektrolyse von Bromkaliumlösungen an glattem Platin vor (251, 252).

Auch bei der Entladung des Chlors kann, ähnlich wie bei jener des Sauerstoffes, die Ueberspannung durch Temperaturerhöhung erheblich

vermindert werden (253). Auch nehmen die Ueberspannungen, bei denen die Halogene am Platin entladen werden, mit der Zeitdauer der Elektrolyse stark zu, sie sind außerdem von der Vorbehandlung der Elektrode abhängig. War diese anodisch vorpolarisiert, d. h. mit Sauerstoff beladen, so werden höhere Werte des Potentials beobachtet, als wenn dies nicht der Fall war (239).

b) Die anodische Auflösung der Metalle.

Der Vorgang der anodischen Auflösung eines Metalls ist vollkommen analog seiner kathodischen Abscheidung.

Wir können demgemäß vier Fälle unterscheiden:

1. Das Metall geht unter Wirkung der anodischen Polarisierung der Elektrode in Lösung, indem es den zugeführten Strom ausschließlich hierfür in Anspruch nimmt.

2. Das Metall setzt seiner anodischen Auflösung Reaktionswiderstände entgegen, es wird nur ein Teil des zugeführten Stromes für die Metallauflösung verwendet, der Rest desselben dient zur Entladung von Anionen, so daß die Entwicklung von Sauerstoff oder Halogenen eintritt.

3. Das Metall wird anodisch nicht gelöst, der gesamte Strom wird für die Entladung von Anionen verbraucht.

4. Das als Anode dienende Metall kann mehrere Wertigkeitsstufen bilden, wie $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ und $Sn^{\cdot\cdot}$. Es besteht dann die Möglichkeit, daß entweder das eine oder das andere oder auch beide Ionen nebeneinander bei der anodischen Auflösung gebildet werden.

Fall 1. Bildet das Metall nur Ionen von einer Wertigkeit und wird der gesamte der Anode zugeführte Strom zur Bildung der Metallionen verwendet, so sind für den Verlauf des Anodenpotentials dieselben Gesichtspunkte maßgebend wie sie bei der kathodischen Abscheidung erörtert wurden. Diejenigen Metalle, deren Abscheidung nur mit geringer Polarisation verläuft, zeigen diese auch bei der anodischen Auflösung, und bei den nur mit erheblicher chemischer Polarisation kathodisch gewinnbaren Metallen ist diese auch bei der anodischen Auflösung vorhanden. Dieser Fall liegt z. B. beim Nickel vor (254).

Fall 4. Die zweite Möglichkeit, daß die anodische Stromarbeit ausschließlich zur Bildung von Metallionen verwendet wird, liegt vor bei Fall 4, der durch die Fähigkeit des Anodenmetalles, Ionen verschiedener Wertigkeit bilden zu können, gekennzeichnet war. Die theoretischen Grundlagen der hier zu erwartenden Vorgänge verdanken wir *Luther* (255). Denken wir uns ein Metall Me, das zwei- und dreiwertige Ionen zu liefern vermag, und sei das Normalpotential des Metalles gegen seine zweiwertigen Ionen ε_1, jenes gegen die dreiwertigen Ionen ε_2 und das Normalpotential der zweiwertigen gegen die dreiwertigen Ionen ε_3, so ist zur Ueberführung von 1 Grammatom des Metalles in das zweiwertige Ion nach $Me + 2 \oplus \rightarrow Me^{\cdot\cdot}$

der Betrag an elektrischer Energie von $2\,\varepsilon_1\,F$,

für den Vorgang $Me + 3 \oplus \rightarrow Me^{\cdot\cdot\cdot}$ der Betrag $3\,\varepsilon_2\,F$,

und für den Vorgang $Me^{\cdot\cdot} + \oplus \rightarrow Me^{\cdot\cdot\cdot}$ der Betrag $\varepsilon_3\,F$

aufzuwenden. Bei der direkten Ueberführung eines Grammatoms des Metalles in das dreiwertige Ion ist nun der gleiche Arbeitsaufwand nötig, wie wenn das Metall stufenweise zunächst in das zweiwertige Ion und das letztere dann in das dreiwertige Ion überführt wird, d. h. es besteht die Beziehung

$$3 \varepsilon_2 F = 2 \varepsilon_1 F + \varepsilon_3 F$$

$$\varepsilon_2 = \frac{2 \varepsilon_1 + \varepsilon_3}{3},$$

es liegt also stets das Oxydationspotential des Vorganges $Me + 3 \oplus \rightarrow Me^{\cdots}$ zwischen den Potentialen ε_1 und ε_3 der Vorgänge $Me + 2 \oplus \rightarrow Me^{\cdot\cdot}$ und $Me^{\cdot\cdot} + \oplus \rightarrow Me^{\cdots}$. Ob ε_1 oder ε_3 den unedleren Wert aufweist, hängt von den chemischen Eigenschaften des Metalles und auch von der Ionenkonzentration der Lösungen ab. Legt man letztere dadurch fest, daß man für sämtliche Ionen die Konzentration von 1 Grammion pro 1 Liter annimmt, so sind für beide Fälle Beispiele bekannt. Beim Eisen sind die Normalpotentiale der drei Vorgänge:

$$\varepsilon_1 \; Fe \rightarrow Fe^{\cdot\cdot} = -0{,}43 \text{ Volt}$$
$$\varepsilon_2 \; Fe \rightarrow Fe^{\cdots} = -0{,}04 \;\;"$$
$$\varepsilon_3 \; Fe^{\cdot\cdot} \rightarrow Fe^{\cdots} = +0{,}75 \;\;" .$$

Hier geht also das Metall, wenn es in eine Lösung taucht, die frei von seinen Ionen ist, mit seiner niedrigsten Wertigkeit in Lösung (Fall 4a). Umgekehrt liegt der Fall beim Kupfer. Dort gelten folgende Normalpotentiale:

$$\varepsilon_1 \; Cu^{\cdot} \rightarrow Cu^{\cdot\cdot} = +0{,}18 \text{ Volt}$$
$$\varepsilon_2 \; Cu \rightarrow Cu^{\cdot\cdot} = +0{,}34 \;\;"$$
$$\varepsilon_3 \; Cu \rightarrow Cu^{\cdot} = +0{,}52 \;\;" ,$$

d. h. das Kupfer wird in eine Lösung, die noch kein Kupfer enthält, zweiwertige Ionen, d. h. die Ionen seiner höheren Wertigkeitsstufe, entsenden (Fall 4b).

Aus der Lage der Potentiale geht hervor, daß eine Eisenelektrode nicht neben Ferriionen beständig ist, sondern daß im Sinne der Gleichung

$$2 Fe^{\cdots} + Fe \rightleftarrows 3 Fe^{\cdot\cdot}$$

Ferroionen gebildet werden. Dieser Vorgang wird solange vonstatten gehen, bis sich das vorstehende Gleichgewicht eingestellt hat. Dann ist, da Eisen sowohl mit Ferriionen wie mit Ferroionen im Gleichgewicht ist, $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ und somit ist nach der *Luther*'schen Beziehung

$$\varepsilon_2 = \frac{2 \varepsilon_1 + \varepsilon_3}{3}$$

auch $$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3.$$

Umgekehrt besteht nach der Lage der Potentiale beim Kupfer die Möglichkeit, daß eine Kuprosulfat enthaltende Lösung im Sinne der Gleichung

$$2 Cu^{\cdot} \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot} + Cu$$

in metallisches Kupfer und Kupriionen zerfällt, bis das vorstehende Gleich-

gewicht sich eingestellt hat. Ist das der Fall, so sind wiederum die drei Potentiale einander gleich[1]).

Betrachten wir zusammenfassend auf Grund der vorstehenden Tatsachen das Verhalten einer Metallanode, die mehrere Wertigkeitsstufen zu bilden vermag, so wird im Falle 4a, bei dem die Bildung der niederwertigen Ionen die geringste anodische Polarisation beansprucht, die Elektrode in eine Lösung, die frei von den Metallionen ist, zunächst ausschließlich die Ionen der niedersten Wertigkeit senden. In dem Maße, in dem durch diesen Vorgang die Lösung an den genannten Ionen angereichert wird, wird das Potential der Elektrode im Sinne der *Nernst*'schen Formel positiver und rückt dem Normalpotential ε_2 des Metalles gegen seine höherwertigen Ionen immer näher, und es wird schließlich der Fall eintreten können, daß die für die Bildung der niedersten Ionen erforderliche anodische Polarisation das Potential des Metalles gegen eine geringe Konzentration seiner höherwertigen Ionen erreicht. Ist das der Fall, so wird auch der Strom höherwertige Ionen bilden, doch immer nur gegenüber der Bildung der niederwertigen Ionen in geringem Umfange, d. h. es wird die Anode mit einer Wertigkeit in Lösung gehen, die etwas über der niedersten Wertigkeit liegt.

Im Falle 4b ist in einer von Metallionen freien Lösung die Bildung der höherwertigen Ionen des Metalles derjenige Vorgang, der das negativste Potential beansprucht, er wird deshalb bei anodischer Polarisierung der Elektrode zunächst ausschließlich verlaufen. Durch das Anwachsen der Konzentration der höherwertigen Ionen wird das Potential der Elektrode positiver, und es kann hier der Fall eintreten, daß Werte desselben erreicht werden, die die Bildung kleiner Konzentrationen der niederwertigen Ionen, die in diesem Falle das edelste Potential beansprucht, ermöglichen. Dann wird die Elektrode bei anodischer Polarisation sich

---

[1]) Man kann die Luther'sche Regel benutzen, um die Potentiale solcher Vorgänge zu bestimmen, die der experimentellen Messung unzugänglich sind. Ein Beispiel dieser Anwendung ist folgendes: Das Potential der Vorgänge

$$Mn + 3\oplus \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot} \text{ und } Mn + 4\oplus \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

läßt sich nicht messen, weil in beiden Fällen das Mangan seine höherwertigen Ionen zu Manganoionen reduziert. Dagegen konnten die Potentiale folgender Vorgänge gemessen werden:

$$1.\ Mn + 2\oplus \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot} \qquad \varepsilon_1 = -1{,}01 \text{ Volt}$$
$$2.\ Mn^{\cdot\cdot} + \oplus \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot\cdot} \qquad \varepsilon_2 = +1{,}511 \text{ ,,}$$
$$3.\ Mn^{\cdot\cdot\cdot} + \oplus \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \qquad \varepsilon_3 = +1{,}642 \text{ ,,}$$

Aus diesen Werten ließen sich mit Hilfe der Luther'schen Regel die nicht meßbaren Potentiale berechnen, nämlich:

$$4.\ Mn + 3\oplus \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot\cdot} \qquad \varepsilon_4 = \frac{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{3} = -0{,}169 \text{ Volt}$$

$$5.\ Mn + 4\oplus \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} \qquad \varepsilon_5 = \frac{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3}{4} = +0{,}291 \text{ Volt}$$

(nach unveröffentlichten Versuchen von Huberich aus dem Stuttgarter Laboratorium). Eine weitere Anwendung siehe bei Grube u. Gmelin (256).

vorwiegend mit der höheren Wertigkeit auflösen, während daneben die Ionen der niederen Wertigkeit in geringem Umfange gebildet werden.

Beispiele für beide Fälle werden wir bei Besprechung der technischen Metallelektrolyse noch näher kennen lernen.

Ein sehr großes theoretisches und praktisches Interesse beansprucht das anodische Verhalten von Metallelektroden in den Fällen (Fall 2 und 3), in denen die Anode bei Polarisierung nur teilweise löslich oder vollkommen unlöslich ist, so daß es zur Entladung von Anionen kommt. Eine solche kann nur dadurch zustande kommen, daß die Bildung der Metallionen so starke Polarisationen verlangt, daß das Anodenpotential zur gleichzeitigen Entladung von Anionen ausreicht. Handelt es sich um die Elektrolyse eines Sauerstoffsalzes des betreffenden Metalles, so ist dann das in Lösunggehen der Metallionen in größerem oder geringerem Umfange von einer Sauerstoffentwicklung begleitet. Elektroden, die ein solches Verhalten zeigen, bezeichnet man nach dem Vorschlag von *Schönbein* als passiv. Im Gegensatze hierzu bezeichnet man solche Elektroden, die bei anodischer Polarisierung Ionen ihrer niedrigsten Wertigkeitsstufe bilden, als aktiv. Darnach fallen unter den Begriff der Passivität auch diejenigen Elektroden, die, obwohl an und für sich an ihnen die Bildung der niedrigstwertigen Ionen das negativste Potential verlangt, infolge von Reaktionshemmungen irgendwelcher Art mit einer höheren Wertigkeit in Lösung gehen.

Der passive Zustand ist nicht eine unveränderliche Eigenschaft gewisser Metalle, sondern die Verhältnisse liegen so, daß diese Metalle sowohl passiv wie aktiv sein können. Es sind dies hauptsächlich die Eisen- und Platinmetalle und ferner Chrom, Kupfer und Gold. Von diesen sind die Platinmetalle in vielen Fällen praktisch vollkommen passiv, so daß wir sie als unangreifbare Elektroden für elektrolytische Prozesse verwenden können. Die Eisenmetalle hingegen kann man im gewissen Umfange durch geeignete Behandlung in den aktiven oder passiven Zustand versetzen. Ein typisches Verhalten in dieser Beziehung zeigen Chrom und Eisen. Taucht man ein Stück dieser Metalle in konzentrierte Salpetersäure, so findet eine Reaktion nicht statt, die Metalle sind vollkommen unlöslich, also passiv. Spült man die auf diese Weise passivierten Metalle mit Wasser ab und taucht sie dann in verdünnte Schwefelsäure oder in eine Kupfersulfatlösung, so findet weder eine Wasserstoffentwicklung noch eine Ausscheidung von Kupfer statt, das passivierte Metall verhält sich wie ein edles Metall, also etwa wie Platin. Aeußerlich unterscheidet sich ein passives Metall nicht von seiner aktiven Form, es ist vollkommen blank.

Ebenso wie durch die rein chemische Behandlung durch die stark oxydierende Salpetersäure kann man, wie *Schönbein* gefunden hat, das Eisen auch dadurch passiv machen, daß man es in den wässerigen Lösungen von Sauerstoffsäuren anodisch polarisiert.

Sehr eingehende Untersuchungen über die Passivität des Chroms, das besonders ausgeprägte Erscheinungen zeigt, verdankt man *Hittorf* (257). Das Chrom geht bei Zimmertemperatur, wenn man es in ver-

dünnter Säure oder Alkali oder Alkalichloridlösung anodisch polarisiert, leicht in den passiven Zustand über, in dem es dann sich nicht mehr zweiwertig sondern sechswertig unter Bildung von Chromationen auflöst. Bei höherer Temperatur hingegen läßt es sich bei anodischer Polarisation in Alkalichloridlösung im aktiven Zustande erhalten, so daß es mit niederer Wertigkeit in Lösung geht.

Hat man ein Eisen- oder Chromstück durch chemische Behandlung mit starken Oxydationsmitteln, wozu außer der Salpetersäure auch die Chlorsäure gut brauchbar ist, oder elektrochemisch, durch anodische Polarisation passiviert, so kann der aktive Zustand leicht wieder hergestellt werden dadurch, daß man das Metallstück zur Kathode macht und an ihm Wasserstoff entwickelt. Während also anodische Polarisierung passivierend wirkt, wirkt die kathodische Polarisation aktivierend.

Der Zustand der Passivität der Metalle, den wir hier kennen gelernt haben, ist dadurch gekennzeichnet, daß gegenüber der Behandlung mit Lösungsmitteln oder auch bei anodischer Polarisation das Metall teilweise oder vollkommen unlöslich ist, ohne daß für dieses Verhalten eine Ursache erkannt werden könnte, denn das passive Metall ist ebenso blank wie im aktiven Zustande. Jedenfalls liegt kein zwingender Grund zu der Annahme vor, daß das Metall deswegen passiv ist, weil es sich unter der Wirkung des chemischen Oxydationsvorganges bzw. der anodischen Polarisation mit einer schützenden, die Auflösung behindernden Schicht umkleidet hat. Ist die Passivität nicht auf eine Deckschicht irgendwelcher Art zurückzuführen, so wollen wir sie mit *Foerster* als chemische Passivität bezeichnen.

Wird hingegen eine Anode dadurch passiv, daß sie, etwa infolge einer Vorbehandlung, oder durch die anodische Polarisation selbst sich mit einer Deckschicht umkleidet, die den weiteren Uebertritt der Ionen behindert, so bezeichnen wir diese Art von Passivität als mechanische Passivität.

Ein Beispiel der mechanischen Passivität ist folgendes: Polarisiert man eine Elektrode aus Elektrolyteisen in lebhaft gerührter 40prozentiger Natronlauge bei 70° anodisch, so geht das Eisen bei niederen Stromdichten zweiwertig in Lösung bei einem Potential von etwa $\varepsilon_h = -0{,}85$ Volt. Steigert man nun die Stromdichte allmählich, so umkleidet sich bei einer Stromdichte von 0,83 Amp/qdm die Elektrode mit einer sammetschwarzen Oxydschicht, während gleichzeitig das Potential auf einen um 1,5 Volt edleren Wert heraufeilt. Ist das edle Potential erreicht, so färbt sich die Oxydschicht braunrot, während gleichzeitig Sauerstoff entwickelt wird und violett gefärbte Schlieren von Natriumferratlösung von der Anode ausgehen. Es wird durch das primäre Auftreten der sammetschwarzen, wahrscheinlich aus Fe_3O_4 bestehenden Oxydschicht der Uebertritt der Ferroionen so stark gehemmt, daß eine starke Polarisation eintritt, die nunmehr im Sinne der Reaktionsgleichungen

$$Fe + 6 \oplus \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$$
$$Fe^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 8\,OH' \rightleftarrows FeO_4'' + 4\,H_2O$$

das Auftreten sechswertiger Eisenionen und die Bildung des Natriumferrates ermöglicht (256).

Damit trotz des Auftretens der Deckschicht die Elektrolyse in der vorstehenden Weise weiter verlaufen kann, muß die Deckschicht so beschaffen sein, daß sie zwar die Elektrode vom Elektrolyten teilweise abschließt, immerhin aber das weitere Inlösunggehen des Eisens gestattet, auch darf sie dem Stromdurchtritt keinen wesentlichen Widerstand entgegensetzen. Es muß sich also um eine poröse, den Strom gutleitende Schicht handeln.

Ein prinzipiell verschiedenes Verhalten einer Anode wird beobachtet, wenn sie bei ihrer Betätigung sich mit einer Deckschicht umkleidet, die dem Stromdurchtritt einen erheblichen Widerstand entgegensetzt. Dadurch erhält die Elektrode eine Sperrfähigkeit derart, daß sie bis zu einer gewissen Spannung praktisch gar keinen Strom passieren läßt. Schaltet man eine solche Elektrode, die die anodische Sperrfähigkeit besitzt, als Kathode, so läßt sie in vielen Fällen, sofern die anodische Deckschicht sich kathodisch reduzieren läßt, den Strom glatt passieren. Man kann deswegen derartige Elektroden als elektrische Ventile benutzen, die einen Wechselstrom, der in zwei entgegengesetzten Richtungen fließt, nur in einer Richtung passieren lassen.

Ohne auf die Ergebnisse der wissenschaftlichen Forschungen auf diesem Gebiete, um das sich besonders *Günther-Schulze*[1]) verdient gemacht hat, näher einzugehen, soll hier nur der praktischen Anwendung der sperrfähigen Aluminiumanoden im Aluminium-Gleichrichter gedacht werden. In diesem werden zur Gleichrichtung von Wechselstrom elektrolytische Zellen verwendet, in denen einer Aluminiumanode eine Kathode aus Kohle oder Eisen gegenübersteht, als Elektrolyt dient eine Lösung von Ammoniumborat oder von Ammoniumkarbonat. Eine solche Zelle läßt, sofern eine Spannung von 100 Volt nicht überschritten wird, durch die Aluminiumelektrode nur diejenige Komponente eines Wechselstromes hindurch, bei der das Aluminium Kathode ist. Nach einer von *Graetz* angegebenen Schaltung (Fig. 35a) kann man mit Hilfe von 4 Aluminiumzellen einen Wechselstrom gleichrichten. In der Figur bedeutet M eine Wechselstromquelle von etwa 100 Volt Spannung, A_1, A_2, B_1 und B_2 sind 4 Aluminiumzellen, in denen die dicke und länger gezeichnete Elektrode aus Kohle besteht. Die Aluminiumelektroden lassen die positive Komponente des Stromes nicht passieren, sondern nur die negative. Es kann also in der Leitung C der positive Strom nur durch A_1 abfließen, wo dann das Aluminium Kathode ist, während der negative Strom vom Aluminium zurückgehalten wird. Der negative Strom kann von C aus nur durch A_2 abfließen und entsprechend ist die Stromrichtung bei B_2 und B_1. Nun sind A_1 und B_2 durch die Leitung H und B_1 und A_2 durch die Leitung G miteinander verbunden. Die Leitung H nimmt nur

---

[1]) Eine zusammenfassende Darstellung dieser Forschungen und ein ausführliches Literaturverzeichnis findet man bei Günther-Schulze, Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik **17**, 356 (1921).

die positiven und die Leitung G nur die negativen Stromstöße auf; G und H verhalten sich also wie die Pole einer Gleichstromquelle, so daß durch W ein Gleichstrom fließt, in dem H der positive Pol ist.

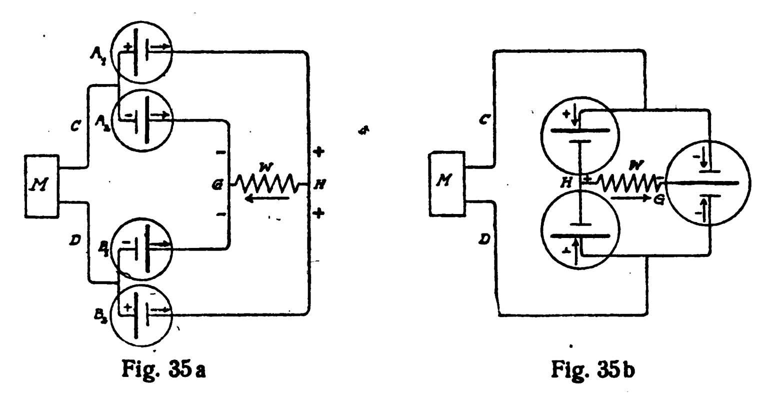


Fig. 35a Fig. 35b

Nach einer von *Bairsto* angegebenen Schaltung (Fig. 35b) kommt man mit 3 Aluminiumzellen aus, wenn man die eine Zelle mit 2 Aluminiumelektroden versieht. Die Wirkungsweise der Schaltung ist an Hand der obigen Ausführungen ohne weiteres verständlich.

Die technische Brauchbarkeit des Aluminiumsgleichrichters ist nur eine beschränkte, und zwar einerseits deswegen, weil er nur einen pulsierenden Gleichstrom liefert, anderseits weil bei Dauerbelastung sein Wirkungsgrad sich schnell verschlechtert. *Günther-Schulze* fand beim Gleichrichten einer Wechselspannung von 60 Volt folgende Wirkungsgrade:

1. 20 Minuten nach dem Einschalten 74,4 Proz.
2. Nach eintägiger Dauerbelastung 70,3 Proz.
3. Nach zweitägiger Dauerbelastung 53,8 Proz.

Diese wachsende Verschlechterung des Wirkungsgrades beruht darauf, daß der *Ohm*'sche Widerstand der Zelle in der Flußrichtung mit der Versuchsdauer größer wird, was darauf beruht, daß die Dicke der porösen Oxydschicht auf der Aluminiumelektrode mit der Zeit zunimmt. Man kann aus diesen Gründen den Aluminiumgleichrichter nur da verwenden, wo es sich nicht um eine Umformung im Dauerbetrieb handelt, sondern wo nur gelegentlich Gleichstromenergie in geringen Mengen gebraucht wird.

c) Der Potentialverlauf anodischer Oxydationen.

Führt man einer Platinelektrode, die in eine Lösung taucht, die Ferri- neben Ferroionen enthält, positive Ladungen zu, so wird hierdurch die Elektrode auf edlere Werte polarisiert, als dem Gleichgewichtspotential der Ferri-Ferro-Elektrode

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + 0{,}0577 \log \frac{c_{Fe^{\cdots}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}$$

entspricht. Die Lösung muß sich mit der Elektrode ins Gleichgewicht setzen im Sinn der Gleichung

$$Fe^{\cdot\cdot} + \oplus \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot},$$

d. h. es findet eine elektrolytische Oxydation des Ferroions zum Ferriion statt. Man kann sich diesen Vorgang entweder, wie vorstehend, durch einfachen Ladungsaustausch zwischen Elektrode und Lösung verlaufend denken, oder man kann annehmen, daß primär nach

$$2\,OH' + 2\oplus \rightarrow 2\,OH \rightarrow O + H_2O$$

entladener Sauerstoff die Ferroionen oxydiert:

$$2\,Fe^{\cdot\cdot} + O + H_2O \rightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,OH'.$$

Ebenso kann der Strom Oxydationen bei Anionen bewirken, indem er ihnen eine negative Ladung neutralisiert, z. B.

$$Fe\,Cy_6'''' + \oplus \rightarrow Fe\,Cy_6'''$$
$$Mn\,O_4'' + \oplus \rightarrow Mn\,O_4'.$$

Während bei den vorstehenden Reaktionen die chemische Zusammensetzung der Ionen bei der Oxydation unverändert bleibt, liegt bei der anodischen Darstellung der Persalze eine Vereinigung mehrerer gleichartiger Ionen zu einem neuen Ion vor, z. B.:

$$2\,SO_4'' + 2\oplus \rightarrow S_2O_8''$$
$$2\,CO_3'' + 2\oplus \rightarrow C_2O_6''$$
$$2\,PO_4''' + 2\oplus \rightarrow P_2O_8''''.$$

Man kann so die Salze der Perschwefelsäure, der Perkohlensäure, und der Perphosphorsäure in einfacher Weise gewinnen.

Endlich kann auch bei der elektrolytischen Oxydation eine Veränderung des Moleküls eintreten, indem sein Sauerstoff- oder Wasserstoffgehalt sich ändert, wie z. B. bei der elektrolytischen Oxydation des Azetaldehydes zu Essigsäure nach:

$$CH_3CHO + 2\,OH' + 2\oplus \rightarrow CH_3\,COOH + H_2O.$$

Ebenso wie bei der elektrolytischen Reduktion ist auch bei der elektrolytischen Oxydation der Potentialverlauf von der Art des Oxydationsvorganges und in vielen Fällen auch vom Anodenmaterial abhängig. Man kennt Fälle, wie z. B. die Oxydation des Ferro- zu Ferrizyankalium, wo praktisch nur Konzentrationspolarisation auftritt und die Oxydation in weiten Grenzen der Stromdichte mit 100 Proz. Stromausbeute verläuft bei Potentialen, die unedler sind als das zur Sauerstoffentwicklung erforderliche. Bei anderen Prozessen, zu denen die Darstellung der Persalze gehört, sind außerordentlich hohe Potentiale erforderlich, die nur dadurch zu erreichen sind, daß man von der hohen Ueberspannung Gebrauch macht, die am glatten Platin bei hohen Stromdichten die Sauerstoffentwicklung benötigt.

Es erübrigt sich, diese Erscheinungen näher zu diskutieren, da sie denen bei der elektrolytischen Reduktion ähnlich sind und außerdem bei der Besprechung der Anwendungen der anodischen Oxydation noch zu erwähnen sind.

4. Die Theorie der verzögerten Elektrodenvorgänge.

Aus den Darlegungen dieses Kapitels geht hervor, daß die Elektrodenvorgänge, und zwar sowohl an der Anode wie an der Kathode, in vielen Fällen zu ihrer Durchführung eines Spannungsaufwandes bedürfen, der wesentlich größer ist, als nach der Lage der Gleichgewichtspotentiale der Vorgänge unter Berücksichtigung der bei der Elektrolyse auftretenden Konzentrationsänderungen zu erwarten wäre. Betrachten wir zunächst die kathodische Abscheidung und anodische Auflösung der Metalle, so sollte deren Potentialverlauf durch die *Nernst*'sche Formel

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$$

bestimmt sein. Tritt bei der kathodischen Abscheidung eine chemische Polarisation auf, so bedeutet das, bei Voraussetzung der Gültigkeit der *Nernst*'schen Formel und unter der Annahme, daß der Uebergang eines Metalles aus dem Ionenzustand in die atomare Form ein momentan verlaufender Vorgang ist, daß entweder der elektrolytische Lösungsdruck P des frisch abgeschiedenen Metalles größer ist, als jener des Metalls in normalem Zustand, oder daß der osmotische Druck der Metallionen an der Elektrode sehr viel kleiner ist als im übrigen Elektrolyten.

Auf einen stark verminderten osmotischen Druck der Metallionen muß man, aller Wahrscheinlichkeit nach, die hohen Polarisationen zurückführen, die bei der Abscheidung vieler Metalle aus Komplexsalzlösungen beobachtet werden (vgl. Tab. XVI, S. 111). In einer Kalium-Kuprozyanidlösung z. B. haben wir folgende Gleichgewichte:

$$KCuCy_2 \rightleftarrows K^{\cdot} + CuCy'_2$$
$$CuCy'_2 \rightleftarrows Cu^{\cdot} + 2\,Cy'.$$

Der zweite Dissoziationsvorgang findet nur in sehr geringem Umfange im Sinne von links nach rechts statt, so daß die Konzentration der Kuproionen in einer solchen Lösung eine äußerst kleine ist. Taucht man zwei Kupferelektroden in eine 4n-Zyankaliumlösung, so geht bei Anwendung von Gleichstrom an der Anode das Kupfer quantitativ in Lösung als Kuproion, während an der Kathode nur Wasserstoffentwicklung eintritt. Benutzt man statt Gleichstrom Wechselstrom, dessen Periodenzahl man variieren kann, so beobachtet man, daß bei einem Strom, der tausendmal in der Minute die Richtung wechselt, die anodische Komponente des Wechselstromes wie ein Gleichstrom das Kupfer quantitativ auflöst. Mit steigender Wechselzahl des Stromes nimmt die in Lösung gehende Kupfermenge immer mehr ab, bei einer Wechselzahl von 38000 pro Minute gehen nur noch 33 Proz. der bei Gleichstrom gelösten Kupfermenge in Lösung und bei höheren Wechselzahlen noch weniger. Diese Erscheinung ist nach *Le Blanc* und *Schick* (258) darauf zurückzuführen, daß die Geschwindigkeit, mit der die anodisch gebildeten Kuproionen nach

$$Cu^{\cdot} + 2\,Cy' \rightleftarrows CuCy_2'$$

die Komplexionen bilden, nicht eine unendlich große ist. Findet daher bei Anwendung eines sehr schnell wechselnden Stromes die kathodische Komponente noch Kuproionen vor, die durch den anodischen Stromstoß gebildet sind und noch nicht Zeit gefunden haben, in den Kuprozyanidkomplex überzugehen, so wird sie diese wieder an der Elektrode abscheiden, während die kathodische Komponente aus einer im Gleichgewicht befindlichen Kaliumkuprozyanidlösung kein Kupfer, sondern nur Wasserstoff abscheidet.

Reicht dagegen die Zeit, in der der Richtungswechsel des Stromes erfolgt, zum Uebergang der anodisch gebildeten Kuproionen in den Zyanidkomplex aus, so wird die gesamte durch die anodische Komponente gelöste Kupfermenge auch in der Lösung verbleiben. Aus den Versuchen von *Le Blanc* und *Schick* ging hervor, daß die Reaktion zwischen $Cu^{\cdot}$ und Cy' in $^{1}/_{1000}$ Minute praktisch zu Ende war, während sie in $^{1}/_{80000}$ Minute noch nicht begonnen hatte.

Die Ergebnisse von *Le Blanc* und *Schick* zeigen, daß das Auftreten chemischer Polarisation darauf beruhen kann, daß die primär durch den Strom gebildeten Ionen sekundär eine mit begrenzter Geschwindigkeit verlaufende Reaktion eingehen. Auch die chemische Polarisation, die bei der Elektrolyse der einfachen Metallsalze, insbesondere bei der Auflösung und Abscheidung der Eisenmetalle beobachtet wurde, führt *Le Blanc* (259) auf eine chemische Reaktion der Ionen zurück, und zwar nimmt er an, daß die Bildung bzw. Zersetzung von Ionenhydraten die hier ebenfalls mit begrenzter Geschwindigkeit verlaufende Reaktion darstellt. So würde z. B. bei der Bildung und Abscheidung der Eisenionen aus einer Ferrosalzlösung die Geschwindigkeit des chemischen Vorgangs

$$xFe^{\cdot\cdot}\, y\, H_2O \rightleftarrows xFe^{\cdot\cdot} + y\, H_2O$$

die Elektrodenpotentiale maßgebend beeinflussen. Erfolgt bei der anodischen Bildung der Ferroionen diese schneller, als nach vorstehendem Reaktionsschema die freien Ionen in die Ionenhydrate übergehen, so wird an der Anode eine Anreicherung der freien Ionen über das Gleichgewicht hinaus auftreten, die die Polarisation veranlaßt. Bei der kathodischen Abscheidung hingegen wird man sich vorzustellen haben, daß vorzugsweise die freien Ferroionen entladen werden. Erfolgt die Entladung der Ionen schneller als ihre Nachbildung aus dem Ionenhydrat, so wird eine starke Verarmung der freien Ionen in unmittelbarer Nähe der Elektrode und damit eine hohe kathodische Polarisation auftreten.

Auf eine chemische Reaktion von begrenzter Geschwindigkeit könnte man die chemische Polarisation auch zurückführen, wenn man mit *Sackur* (260) und mit *Haber* und *Zawadsky* (261) annimmt, daß bei der Elektrolyse von Metallsalzlösungen primär an der Anode Anionen und an der Kathode primär Wasserstoffionen entladen werden, die dann sekundär, z. B. bei der Auflösung und Abscheidung des Eisens in Sulfatlösung, nach

$$Fe + SO_4 \rightleftarrows Fe\,SO_4$$

$$Fe\,SO_4 \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + SO_4''$$

bzw.

$$Fe^{\cdot\cdot} + 2\,H \rightleftarrows Fe + 2\,H^{\cdot}$$

durch eine chemische Reaktion von begrenzter Geschwindigkeit die Bildung bzw. Abscheidung der Metallionen bewirken. Dieser Annahme steht jedoch die Tatsache entgegen, daß bei einem Metall unter denselben Versuchsbedingungen die anodische und kathodische Polarisation von gleicher Größe ist, d. h. es müßte im vorliegenden Falle die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Eisen und SO_4 gleich jener zwischen $Fe^{\cdot\cdot}$ und H sein, was unwahrscheinlich ist.

Bei der Ionenhydrattheorie von *Le Blanc* wird als Ursache für die chemische Polarisation eine starke Anreicherung bzw. Verarmung der Metallionen in der Nähe der Elektroden angesehen. Will man anderseits annehmen, daß der elektrolytische Lösungsdruck des frisch entladenen Metalles ein größerer ist als der des Metalles im normalen Zustande, daß das erstere also reaktionsfähiger ist als das letztere, so würde das bedeuten, daß zwischen dem normalen kristallinen Metall und den Metallionen ein Zwischenzustand existiert, in dem den Metallatomen besondere Eigenschaften zukommen. Einen solchen Zwischenzustand nehmen *Kohlschütter* und *Vuilleumuir* (262) bei der von Wasserstoffentwicklung begleiteten kathodischen Nickelabscheidung an, indem sie aus der Untersuchung der mechanischen Spannung der Kathode den Schluß ziehen, daß die Abscheidung in zwei einander unmittelbar folgenden Vorgängen verläuft. Der erste Vorgang besteht in der Bildung einer Wasserstoffhaut, die als Dispersionsmittel für die Aufnahme der entladenen hochdispersen Metallteilchen dient. Hat sich das disperse System Wasserstoff-Metall genügend an Metallteilchen angereichert, so erfolgt der Zusammentritt der hochdispersen Metallteilchen zum normalen Metall, ein Prozeß, der von einer Kontraktion der Oberfläche begleitet ist.

Verallgemeinert man die Annahme *Kohlschütter's* für alle nur mit chemischer Polarisation abscheidbaren Metalle, so würde das bedeuten, daß der Uebergang Metall $\rightleftarrows$ Metallion immer über einen Zwischenzustand geht, in dem die Metallatome sich noch nicht — oder bei der anodischen Auflösung nicht mehr — in dem Zustand der regelmäßigen Anordnung des Kristallgitters befinden, sondern von diesem losgelöst als freie Atome fungieren, denen dann ein anderer Energieinhalt zukäme als den Atomen im Kristallgitter. An der Oberfläche eines mit seiner Lösung im Gleichgewicht befindlichen Metalles hätte man dann im Gleichgewicht einerseits mit den Metallionen, anderseits mit den Atomen des Kristallgitters, regellos angeordnete Metallatome anzunehmen, die den status nascens des Metalles repräsentierten. In den Fällen, wo chemische Polarisation auftritt, wäre diese dann zurückzuführen auf eine begrenzte Geschwindigkeit des Ueberganges der regellos angeordneten Atome in das Kristallgitter und umgekehrt.

Auch die hohen, von der Art des Elektrodenmaterials abhängigen Ueberspannungen, die bei der elektrolytischen Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung beobachtet werden, haben ihre primäre Ursache ohne Zweifel darin, daß die durch die Elektrolyse gebildeten atomaren Gase nach $2H \rightleftarrows H_2$ und $2O \rightleftarrows O_2$ mit beschränkter Geschwindigkeit in den Molekularzustand übergehen. Die Folge dieser Tatsache ist, daß bei der

kathodischen Wasserstoffentwicklung eine Anhäufung von atomarem Wasserstoff und bei der anodischen Sauerstoffentwicklung eine Anhäufung von atomarem Sauerstoff auf der Elektrode stattfindet. Hierdurch wird einerseits die hohe Ueberspannung veranlaßt und anderseits reagieren die sehr reaktionsfähigen Gasatome mit dem Elektrodenmetalle unter Bildung instabiler Zwischenprodukte, die dann ihrerseits unter Entwicklung von gasförmigem Wasserstoff bzw. Sauerstoff zerfallen.

Vermag, um zunächst die Verhältnisse bei der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung zu besprechen, eine Elektrode die elektrolytisch entladenen Wasserstoffatome leicht aufzunehmen in Form einer Wasserstofflegierung oder auch eines festen Hydrides, das seinerseits unter Entwicklung molekularen gasförmigen Wasserstoffes wieder zerfällt, so liegt die Möglichkeit vor, daß zunächst bei kathodischer Polarisierung keine Entwicklung gasförmigen Wasserstoffes auftritt, sondern der entladene Wasserstoff restlos vom Elektrodenmetall aufgenommen wird. In diesem Falle, der an einer Palladiumkathode realisiert ist, findet an der frischen Elektrode zunächst Stromdurchgang bei Potentialen statt, die unterhalb des reversiblen Wasserstoffpotentiales liegen. In dem Maße, in dem die Elektrode sich allmählich mit Wasserstoff sättigt, wird ihr Potential unedler und die Wasserstoffentwicklung beginnt, wenn das Gleichgewichtspotential überschritten ist. Mit wachsender Dauer der Elektrolyse strebt das Potential unedleren Werten zu, bis schließlich ein stationärer Zustand erreicht ist, bei dem die entwickelte Wasserstoffmenge dem *Faraday*'schen Gesetz entspricht. Die depolarisierende Wirkung, die eine Palladiumelektrode für die Wasserstoffentwicklung zeigt, hat ihre Ursache darin, daß in der ungesättigten Palladium-Wasserstofflegierung der Dissoziationsdruck des Wasserstoffes kleiner als eine Atmosphäre ist. Derselbe wird stetig größer in dem Maße, als die Elektrode sich mit Wasserstoff sättigt. Die unedlen Potentiale, bei denen im stationären Zustande am Palladium Wasserstoff entwickelt wird, entsprechen einem viele Atmosphären betragenden Dissoziationsdruck des Wasserstoffes in der Legierung, d. h. auch der Strom preßt gewissermaßen unter hohem Druck die entladenen Wasserstoffatome in die Elektrode hinein.

Auch das Tantal vermag, ähnlich wie das Palladium, große Mengen Wasserstoff bei der Elektrolyse aufzunehmen, doch sind an ihm zur Wasserstoffentladung stets Potentiale erforderlich, die unedler sind als der reversible Wert (263).

Noch von verschiedenen andern Metallen ist bekannt, daß sie bei der kathodischen Polarisation Wasserstoff aufnehmen, der nach Unterbrechung des Stromes allmählich entweicht. Es erscheint deshalb auch durchaus plausibel, wenn man annimmt, daß an allen Kathodenmetallen die elektrolytische Wasserstoffentwicklung über Wasserstofflegierungen erfolgt. Da offenbar die Geschwindigkeit des Vorgangs $2H \rightleftarrows H_2$ in keinem Falle der Stromstärke zu genügen vermag, so wird es auch an solchen Metallen, die sich unter den Bedingungen der Elektrolyse nur schwer mit Wasserstoff legieren, zu einer Legierung kommen dadurch, daß stark unedle Potentiale auftreten, bei denen dann der Strom unter

sehr hohem Druck die Wasserstoffatome in das Metall hineinpreßt. Man wird also annehmen dürfen, daß an denjenigen Metallen, die sich unter den Bedingungen der Elektrolyse am schwersten mit Wasserstoff legieren, auch die höchste Ueberspannung beobachtet wird.

In welcher Form der Wasserstoff in den Legierungen vorhanden ist, ob als Hydrid oder direkt mit dem Metall legiert, ist unbekannt. Da jedoch die Stromdichtepotentialkurven der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung in der Regel stetig verlaufen, so muß man annehmen, daß der Wasserstoff, bzw. das Hydrid, mit dem Elektrodenmetall eine homogene Lösung eingeht, die ein einphasiges Gebilde von stetig sich änderndem Dissoziationsdruck des Wasserstoffes darstellt.

Eine Abweichung von diesem Verhalten findet man nach den Versuchen des Verf. mit *Scheerer* (221) beim Antimon. Auch hier zeigt die Stromdichtepotentialkurve der Wasserstoffentwicklung in $2\,n\text{-}H_2SO_4$ zunächst einen stetigen Verlauf, steigert man jedoch die Stromdichte auf höhere Werte, so tritt bei 0,14 Amp/qcm ein ausgesprochener Knick nach unedleren Werten zu auf, und das Potential folgt nun einem neuen Kurvenstück oberhalb des Knickes (vgl. Fig. 28, S. 113). Unterhalb des Knickes entwickelt die Elektrode, wie festgestellt wurde, nur Wasserstoff, während oberhalb desselben dem Wasserstoff Antimonwasserstoff beigemischt ist. Der Anteil des Stromes an der Antimonwasserstoffbildung hat ein ausgeprägtes Maximum bei einer Stromdichte von 0,175 Amp/qcm. Zur Deutung dieses Verhaltens muß man annehmen, daß die bei der Elektrolyse mit hohem Druck in das Metall eingepreßten Wasserstoffatome das Hydrid bilden, das mit dem Antimon eine feste Lösung bildet, die bei niederen Stromdichten zunächst ungesättigt an Antimonwasserstoff ist. Die ungesättigte Lösung entwickelt, entsprechend der Tatsache, daß metallisches Antimon den Zerfall des Antimonwasserstoffes katalytisch beschleunigt, mit einer der Stromstärke entsprechenden Geschwindigkeit gasförmigen Wasserstoff. Wird die Stromdichte, und damit der Druck, mit dem Wasserstoffatome dem Metall eingepreßt werden, immer mehr erhöht, so nimmt auch die Konzentration der festen Lösung an Hydrid zu, bis schließlich bei $D_K = 0{,}14$ Amp/qcm die Sättigung des Metalles an Hydrid erreicht ist, so daß dieses als selbständige Phase auf der Elektrode auftritt. Dies kommt einmal in einem Knick der Stromdichtepotentialkurve zum Ausdruck und zweitens dadurch, daß nun unzersetzter Antimonwasserstoff im Kathodengase auftritt, d. h. bei höheren Stromdichten ist die Geschwindigkeit der Bildung des Hydrides eine größere als jene der Zersetzung.

Das Verhalten des Antimons zeigt, wie man sich im einzelnen den Verlauf der intermediären Hydridbildung und ihre Mitwirkung an der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung zu denken hat für den Fall, daß das Elektrodenmetall ein gasförmiges Hydrid bildet. Ein gasförmiges Hydrid bildet auch das Arsen, sowie nach den Versuchen von *Paneth* das Wismut, Blei und Zinn (264). Während die elektrolytische Darstellung des Arsenwasserstoffes leicht gelingt, findet bei der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung an Wismut, Blei und Zinn unter normalen Bedin-

gungen eine Bildung von wägbaren Mengen der Hydride nicht statt. Hier ist also offenbar unter den Bedingungen der Elektrolyse das Auftreten der freien Wasserstoffverbindungen nicht möglich. Es ist jedoch bemerkenswert, daß die Ueberspannung der Wasserstoffentwicklung in der Reihenfolge Antimon, Wismut, Zinn und Blei zunimmt, und daß nach unserer derzeitigen Kenntnis auch die Unbeständigkeit der entsprechenden Hydride in der gleichen Reihenfolge wächst, ein Hinweis darauf, daß tatsächlich an den Metallen, deren Hydride am leichtesten zerfallen, die größte Ueberspannung des Wasserstoffes beobachtet wird.

Auch bei der anodischen Sauerstoffentwicklung hat man den Einfluß, den das Elektrodenmaterial auf die Ueberspannung besitzt, darauf zurückzuführen, daß die anodisch entladenen Sauerstoffatome nur träge in gasförmigen molekularen Sauerstoff übergehen und infolgedessen der atomare Sauerstoff mit dem Elektrodenmetall höhere Oxyde bildet, deren Entstehungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit das Potential bestimmen, bei dem die Sauerstoffentwicklung stattfindet. Hier sind unsere Kenntnisse insofern weiter fortgeschritten wie bezüglich der Wasserstoffentwicklung, als für einige Elektrodenmetalle bereits die Oxyde identifiziert werden konnten, welche die Sauerstoffentwicklung vermitteln. An einer platinierten Platinelektrode in $2\,n\text{-}H_2SO_4$ beginnt bei kleinen Stromdichten die anodische Sauerstoffentwicklung nach Ueberschreiten des Potentials $\varepsilon_h = +1{,}5$ Volt. Das gleiche Potential zeigt auch eine mit Platintrioxyd bedeckte Platinelektrode, so daß man annehmen muß, daß bei kleinen Stromdichten dieses Oxyd die Sauerstoffentwicklung am Platin vermittelt, dem sich vielleicht bei größeren Stromdichten noch ein höheres Platinoxyd beigesellt (265). Am Nickel in Alkalilauge ist es nach den Versuchen von *Foerster* (266) aller Wahrscheinlichkeit nach das Nickeldioxyd, das im Sinne der Gleichung

$$4\,NiO_2 \rightleftarrows 2\,Ni_2O_3 + O_2$$

die Sauerstoffentwicklung vermittelt, während an einer Eisenanode in Alkalilauge nach Versuchen von *Gmelin* (267) das Potential des Vorganges

$$2\,FeO_3 \rightleftarrows Fe_2O_3 + 1\,^1/_2\,O_2$$

die Ueberspannung der Sauerstoffentwicklung bestimmt. Auch bei der Sauerstoffentwicklung muß man, entsprechend der stetigen Aenderung des Potentials mit der Stromdichte, annehmen, daß die die Sauerstoffentwicklung vermittelnden Oxyde mit den Elektrodenmetall bzw. ihren Zersetzungsprodukten homogene feste Lösungen bilden.

Besonders schwierig ist die Deutung derjenigen Polarisationserscheinungen, bei denen das Potential des Elektrodenvorganges durch die Vorbehandlung der Elektrode maßgebend beeinflußt wird. Es sind das die Vorgänge bei den passivierbaren Metallen und bei der anodischen Entladung der Halogene.

Faraday hat zuerst die Tatsache, daß ein passivierbares Metall durch Vorbehandlung mit Oxydationsmitteln oder durch anodische Polarisation in den passiven Zustand übergeht, darauf zurückgeführt, daß sich auf der Oberfläche des Metalles eine Oxydschicht bildet, die in verdünnten

Säuren unlöslich ist und die bei anodischer Polarisation die Auflösung des darunterliegenden Metalles erschwert bzw. verhindert. Diese Annahme ist nicht mehr aufrecht zu erhalten, seitdem festgestellt wurde, daß Chrom und Eisen, die durch Erhitzen an der Luft oxydiert waren, trotzdem aktiv blieben, und seitdem der Nachweis geführt ist, daß das optische Verhalten einer passiven Metalloberfläche sich nicht unterscheidet von dem Verhalten des Metalles im aktiven Zustand.

Man nimmt vielmehr neuerdings an, daß in solchen Fällen die Passivität nicht durch eine Oxydschicht auf dem Metall, sondern durch eine Sauerstoffaufnahme durch das Metall selbst, also eine Beladung des Metalles mit Sauerstoff, veranlaßt wird. Wie man sich die Sauerstoffbeladung zu denken hat, ob in Form einer Legierung des atomaren Sauerstoffes mit dem Metall oder als feste Lösung eines Metalloxydes im überschüssigen Metall, ist zunächt eine offene Frage. *Tammann* denkt sich auf Grund seiner Versuche über die Resistenzgrenzen der Mischkristalle die Sauerstoffbeladung z. B. des Eisens so, daß die mit Sauerstoff beladenen Atome eine Zwitterstellung zwischen den Molekeln des Oxydes und den Eisenatomen des Kristallgitters einnehmen derart, daß sie zwar noch dem Gitterverbande angehören, aber trotzdem schon Sauerstoffatome gebunden haben (268).

Die Sauerstoffbeladung eines passivierbaren Metalles kommt dadurch zustande, daß man dasselbe entweder in die Lösung eines Oxydationsmittels taucht, oder es anodisch polarisiert. Da die passivierbaren Metalle stets solche sind, die auch im aktiven Zustande starke chemische Polarisation zeigen, so gelangen sie leicht bei anodischer Polarisation auf Potentiale, die eine gewisse Sauerstoffbeladung der Elektrode ermöglichen, d. h. es werden sich Sauerstoffatome abscheiden von einem kleineren Druck als eine Atmosphäre bei Potentialen, die wesentlich unterhalb der Werte liegen, bei denen eine Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff möglich ist. Diese Sauerstoffbeladung hat nun offenbar die Wirkung, daß die an und für sich geringe Geschwindigkeit, mit der das Metall Ionen in die Lösung entsendet, noch weiter vermindert wird, d. h. es wirkt der Sauerstoff als negativer Katalysator bei diesem Vorgang.

Vergleicht man die alte Oxydhauttheorie der Passivität mit der Sauerstoffbeladungstheorie, so beruht bei der ersteren die Passivität auf dem mechanischen Abschluß der Elektrode durch eine Oxydhaut, während nach der letzteren die chemischen Eigenschaften des Metalles selbst sich durch Aufnahme von Sauerstoff verändern, indem mit wachsendem Sauerstoffgehalt des Metalles der elektrolytische Lösungsdruck desselben stetig abnimmt. Im ersteren Falle besteht das System Oxydhaut-Metall aus zwei Phasen, im letzteren liegt ein einphasiges Gebilde vor (269).

Die Grundannahme der neueren Passivitätstheorie ist also die, daß die beschränkte Geschwindigkeit, mit der die schon im aktiven Zustande passivierbaren Metalle ihre Ionen bilden, weiterhin durch geringe Sauerstoffbeladung so stark vermindert wird, daß es zur Sauerstoffentwicklung kommt.

Diese Annahme hat viel Wahrscheinlichkeit gewonnen durch den von *Foerster* und seinen Schülern geführten Nachweis, daß auch andere Elektrodenvorgänge durch kleine Mengen von Fremdstoffen, die sich auf der Elektrode befinden, stark verzögert werden können. So stellte sich heraus, daß die Entladung der Halogene an einer platinierten Elektrode, die vorher mit Sauerstoff durch anodische Polarisation beladen war, bei edleren Potentialen verläuft als an einer sauerstoffreien Elektrode, und daß schon die geringen Sauerstoffbeladungen, die auf einer Elektrode, an der die Halogenentladung stattfindet, anzunehmen sind, genügen, um das Potential der Halogenentladung mit der Zeit nach edleren Werten zu verschieben. Anderseits konnte festgestellt werden, daß die kathodische Abscheidung der Eisenmetalle durch Beladung der Elektroden mit kleinen Mengen von Wasserstoff oder Zink in ähnlicher Weise stark gehemmt wird, wie die anodische Auflösung der Metalle durch die Sauerstoffbeladung beim Eintritt der Passivität [239][1]).

Man wird die Passivität eines Metalles dann auf eine Sauerstoffbeladung zurückführen müssen, wenn auf der Elektrode eine Oxydschicht nicht sichtbar ist, und wenn nach der Natur des benutzten Elektrolyten eine solche nicht zu erwarten ist, also z. B. bei Eisen und Nickel in ihren sauren Lösungen. Dagegen wird eine mechanische Passivität stets anzunehmen sein, wenn eine Deckschicht auf der Elektrode zu sehen ist und unter Umständen auch dann, wenn sie zwar nicht sichtbar, aber nach der Natur des Elektrolyten zu erwarten ist. Dieses ist z. B. der Fall in alkalischen Lösungen. Ein Beispiel für das Auftreten der mechanischen Passivität bildete das Verhalten einer Eisenanode in starker Natronlauge (vgl. S. 129). Manchmal kann, bei der Durchführung ein und desselben Elektrodenvorganges, je nach den Versuchsbedingungen, chemische oder mechanische Passivität auftreten. Man beobachtet beide Arten der Passivität nebeneinander bei der Oxydation des Ferrozyankaliums an Nickelanoden. Während bei der Oxydation neutraler Ferrozyanidlösungen das Nickel deswegen passiv ist, weil es sich mit einer sichtbaren Deckschicht von Nickelferrizyanid bedeckt hat, bleibt in einer alkalischen Ferrozyanidlösung die Nickelanode vollkommen blank, sie ist chemisch passiv infolge der Sauerstoffbeladung, die das Nickel bei der anodischen Polarisation erhält (280).

---

[1]) Weitere Literatur über Passivität siehe (269–279).

KAPITEL VI.

Elektrometallurgische Prozesse in wässerigen Lösungen.

Die Anwendungen, die die Elektrolyse der Metallsalze in der Technik gefunden hat, sind mannigfacher Art. Man kann sie einteilen in solche, bei denen die Elektrolyse den Zweck hat, aus Lösungen, die im Verlauf der Verhüttung der Erze anfallen, die Metalle elektrolytisch niederzuschlagen oder auch hüttenmännisch gewonnene Metalle elektrolytisch zu raffinieren, und in solche, bei denen die Elektrolyse dazu dient, die reinen Metalle bei der fabrikmäßigen Herstellung von Gebrauchs- und Schmuckgegenständen zu verarbeiten. Die letztgenannte Anwendung ist das Gebiet der Galvanotechnik. Endlich soll in diesem Kapitel auch die Anwendung der Elektrolyse zur quantitativen Bestimmung und Trennung der Metalle kurz besprochen werden.

1. Elektrolytische Raffination der Metalle.

a) Die elektrolytische Kupferraffination.

Bei der elektrolytischen Kupferraffination handelt es sich darum, Kupferanoden mit einem Kupfergehalt von ca. 98—99 Proz. Kupfer durch anodische Auflösung in einer sauren Kupfersulfatlösung in möglichst reines an der Kathode sich abscheidendes Kupfer zu überführen. Die technischen Arbeitsbedingungen dieses Prozesses werden bestimmt durch das chemiche Verhalten des Kupfers gegen seine Sulfatlösung, für welches die Gleichgewichtsreaktion

$$Cu^{\cdot\cdot} + Cu \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot} \qquad (1)$$

maßgebend ist, d. h. es kann unter geeigneten Versuchsbedingungen Kupfer in Berührung mit einer Kuprisulfatlösung Kuprosulfat bilden, während anderseits Kuprosulfat in Kuprisulfat und metallisches Kupfer zerfallen kann (vgl. S. 126). Bei Zimmertemperatur liegt das Gleichgewicht ganz überwiegend auf der linken Seite, nach *Luther* enthält eine an Schwefelsäure normale 2n-Kuprisulfatlösung in Berührung mit Kupfer $3{,}4 \cdot 10^{-4}$ Grammatome Kupfer i. L. als Kuprosulfat (281). Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht stark nach der rechten Seite, das Massenwirkungsgesetz liefert für dasselbe die Beziehung $\frac{(c_{Cu^{\cdot}})^2}{c_{Cu^{\cdot\cdot}}} = K$. Bei konstant gehaltener Temperatur ist also die Konzentration des Kuprosalzes

um so größer, je größer jene des Kuprisulfates ist. Erhitzt man unter Luftabschluß eine angesäuerte Kuprisulfatlösung, die in Berührung mit Kupfer ist, auf höhere Temperatur, so stellt sich das dieser Temperatur entsprechende Gleichgewicht ein. Kühlt man nachher die Lösung wieder ab, so kristallisiert nunmehr, da sich mit sinkender Temperatur das Gleichgewicht (1) nach der linken Seite verschiebt, metallisches Kupfer aus der Lösung aus.

Das Gleichgewicht (1) spielt nun auch eine große Rolle bei der Elektrolyse einer Kupfersulfatlösung an Kupferelektroden. Betrachten wir zunächst den Vorgang an der Anode, so wird hier nach der Lage der Normalpotentiale

$$\varepsilon_{1\,Cu^{\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot}} = +0{,}18 \text{ Volt}$$
$$\varepsilon_{2\,Cu \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot}} = +0{,}34 \text{ Volt}$$
$$\varepsilon_{3\,Cu \longrightarrow Cu^{\cdot}} = +0{,}52 \text{ Volt}$$

in einer von Kuproionen freien Kuprisulfatlösung der Vorgang der Bildung von Kupriionen am leichtesten verlaufen und demgemäß den überwiegenden Anteil des Stromes für sich in Anspruch nehmen. Da jedoch infolge der geringen chemischen Polarisation, welche bei der Bildung und Entladung der Kupriionen eintritt, leicht bei der Elektrolyse Potentiale erreicht werden, die dem Normalpotential ε_3 naheliegen, so werden in kleinem Umfange immer auch Kuproionen gebildet werden, deren Konzentration nach den oben mitgeteilten Tatsachen mit der Temperatur und mit der Konzentration der Kupriionen zunimmt. Nun ist stets in unmittelbarer Nähe der Anode die Kuprisulfatkonzentration höher als im übrigen Elektrolyten und es gehen demgemäß auch mehr Kuproionen in Lösung, als die Kuprisulfatkonzentration in einiger Entfernung von der Elektrode nach der Lage des Gleichgewichtes zuläßt. Es werden daher die Kuproionen zum Teil, um mit der Lösung ins Gleichgewicht zu kommen, in Kupfer und Kupriionen zerfallen, d. h. es findet, unter geeigneten Versuchsbedingungen, an einer Kupferanode die Bildung von metallischem Kupfer statt, das sich in Form von Kupferpulver abscheidet (282, 283) und bei der elektrolytischen Raffination als Bestandteil des sogenannten „Anodenschlammes" auftritt. Wird schon hierdurch ein Teil der anodisch gebildeten Kuproionen beseitigt, so können diese auch ferner, sofern die Luft nicht ausgeschlossen wird, durch den Luftsauerstoff zu Kupriionen oxydiert werden nach

$$Cu_2SO_4 + O + H_2SO_4 \longrightarrow 2\,CuSO_4 + H_2O. \qquad (2)$$

Ist die für diesen Vorgang erforderliche Schwefelsäure nicht zugegen, d. h. ist die Lösung neutral, so tritt leicht Hydrolyse des Kuprosulfates ein nach

$$Cu_2SO_4 + H_2O \longrightarrow Cu_2O + H_2SO_4. \qquad (3)$$

Für den kathodischen Vorgang bei der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen an Kupfer ist die Tatsache wichtig, daß nach Einstellung des Gleichgewichtes (1) zwischen Kupro-, Kupriionen und Kupfer die Potentiale ε_1, ε_2 und ε_3 einander gleich sind, d. h. in einer solchen Lösung

müßten alle drei Vorgänge nebeneinander verlaufen. Nun wird aber bei der praktischen Elektrolyse das Gleichgewicht (1) durch den Vorgang (2) und unter Umständen auch durch den Vorgang (3) gestört, so daß also an der Kathode die Kuproionenkonzentration kleiner ist als dem Gleichgewicht entspricht. Ist das der Fall, so erfolgt bis zur Einstellung des Gleichgewichtes der Vorgang $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot}$ am leichtesten, d. h. unter geeigneten Versuchsbedingungen kann man die Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen so führen, daß an der Kathode keine Abscheidung von Kupfer, sondern ausschließliche Bildung von Kuprosulfat stattfindet, das dann, wenn die Lösung neutral ist, sowie höhere Temperatur und niedrige Stromdichten verwendet werden, nach Reaktion (3) an einer Platinkathode Kupferoxydul in schönen Kristallen abscheidet.

Die Aufklärung des Reaktionsverlaufes der Kupfersulfatelektrolyse verdankt man hauptsächlich *Foerster* und *Seidel*. Ohne auf die Einzelheiten dieses Prozesses noch näher einzugehen[1]), der auch für die Benutzung des Kupferkoulometers von großer Wichtigkeit ist, sei nur darauf hingewiesen, daß dadurch, daß einerseits ein Teil des anodisch gebildeten Kuprosulfates durch den Luftsauerstoff zu Kuprisulfat oxydiert wird und anderseits an der Kathode nicht ausschließlich Kupferabscheidung, sondern auch Reduktion von Kupri- zu Kuproion stattfindet, bei der Elektrolyse an den Elektroden nicht die nach dem *Faraday*'schen Gesetz für den Vorgang $Cu \rightleftarrows Cu^{\cdot\cdot}$ zu erwartenden Mengen umgesetzt werden, sondern mehr oder weniger starke Abweichungen von der theoretischen Stromausbeute auftreten. Diese Abweichungen sind um so größer, je niedriger die Stromdichte, je höher die Temperatur und je höher die Konzentration des Kuprisulfates in der Lösung ist. Für den kathodischen Vorgang wird dies durch die in Tabelle XVIII enthaltenen, von *Foerster* und *Seidel* in normal schwefelsaurer 2n-$Cu\,SO_4$-Lösung gewonnenen Zahlen belegt:

Tabelle XVIII

Temperatur °Cels.	Kathodische Stromdichte Amp/qm	Kathodische Stromausbeute an Kupfer in Proz.
20	0,3	80
20	1,0	90
100	13	3
100	37	60
100	120	83

Vergleicht man die anodisch gelösten und kathodisch abgeschiedenen Kupfermengen, so sind die ersteren größer als die letzteren, und zwar

[1]) Näheres siehe bei Foerster und Seidel (284), Foerster (285), Foerster und Coffetti (286), sowie Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, 2. Aufl. (1915), 350, 436.

wächst die Differenz mit der Temperatur, wie aus den in Tab. XIX zusammengestellten Zahlen hervorgeht. Diese wurden von *Schwab* und *Baum* erhalten bei der Elektrolyse einer Lösung, die 16 Proz. kristallisiertes Kupfersulfat und 9 Proz. Schwefelsäure enthielt, bei der kathodischen Stromdichte von 0,02 Amp/qcm mit einem Stromaufwand von 3 Ampèrestunden bei jedem Versuch (287).

Tabelle XIX

Temperatur °C	Gewichtsverlust der Anode	Gewichtszunahme der Kathode	Differenz	Badspannung (1 cm Elektrodenentfernung)
20	3,5180 g	3,4840 g	0,0340 g	0,25 Volt
50	3,6361 g	3,5537 g	0,0824 g	0,134 „
70	3,6594 g	3,4672 g	0,1922 g	0,098 „
90	3,7935 g	3,3974 g	0,3961 g	0,078 „

Theoretisch sollten von drei Ampèrestunden 3,558 g Kupfer anodisch gelöst und kathodisch abgeschieden werden. Man sieht, daß der Gewichtsverlust der Anode bei höherer Temperatur diese Menge überschreitet, die Gewichtszunahme der Kathode hinter ihr zurückbleibt; und zwar sind die Differenzen um so größer, je höher die Temperatur ist. Aus der Tab. XIX geht noch hervor, daß die Badspannung mit steigender Temperatur stark abnimmt.

Bei der technischen Elektrolyse ist es notwendig, die Nebenreaktionen, die auf Grund der vorstehenden Tatsachen die Bildung und Abscheidung der Kupriionen stören, nach Möglichkeit zu vermeiden. Versuchsbedingungen, um dies zu erreichen, sind:

1. nicht zu kleine Stromdichte,
2. nicht zu hohe Temperatur,
3. nicht zu hohe Kuprisulfatkonzentration,
4. Ansäuerung des Elektrolyten.

Bei der technischen Elektrolyse arbeitet man in Lösungen, die 12—16 Proz. $CuSO_4 . 5 H_2O$ und 5—10 Proz. freie Schwefelsäure enthalten, bei Temperaturen von 40—50° und einer Stromdichte bis zu 300 Amp/qm. Die Ansäuerung des Elektrolyten erfolgt aus verschiedenen Gründen. Einmal wird durch die Oxydation des anodisch gebildeten Kuprosulfates mit Luftsauerstoff nach Reaktionsgleichung (2) Schwefelsäure verbraucht, auch geht ein Teil des an der Anode ausfallenden Kupferpulvers unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes ebenfalls unter Schwefelsäureverbrauch wieder in Lösung, und ferner wird durch den Schwefelsäurezusatz die Leitfähigkeit des Elektrolyten erhöht und demgemäß die Badspannung herabgesetzt. Dem letzteren Zwecke dient auch die Temperaturerhöhung des Elektrolyten, die jedoch wegen der Nebenreaktionen nicht zu weit getrieben werden darf.

Das Ausgangsmaterial für die elektrolytische Kupferraffination ist das Rohkupfer, dessen Zusammensetzung eine etwas wechselnde ist je nach der Art des verhütteten Erzes und auch nach der Art der Gewinnung des Rohmetalles. In Amerika, wo man das Rohmaterial durch Verblasen des konzentrierten Kupfersteines im Konverter erhält, sind durch die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffes Arsen, Antimon und Wismut aus dem Rohkupfer in weitgehenderem Maße entfernt, als dies bei dem in Deutschland und England betriebenen Flammofenprozeß möglich ist. Dagegen ist das amerikanische Kupfer reicher an Silber und Gold als das deutsche und englische. Die nachstehenden typischen Analysen von Anodenkupfer zeigen dies (288):

Tabelle XX.

	Amerikanisches Konverterkupfer		Flammofenkupfer aus England		Flammofenkupfer aus Deutschland
	Proz. I	Proz. II	Proz. III	Proz. IV	Proz. V
Cu	99,25	99,35	98,60	98,24	98,87
Ag	0,34	0,24	0,05	0,10	0,11
Au	0,001	0,02	—	0,0003	0,0007
Pb	0,01	—	0,10	0,02	0,08
Bi	0,002	—	0,05	0,04	0,09
As	0,03	0,02	0,80	0,94	0,39
Sb	0,05	0,007	0,10	0,40	0,34
Fe	Spuren	0,01	0,10	Spuren	0,05
Ni	0,002	—	0,10	0,28	0,02
Se + Te	0,01	—	—	—	—
Unlösliches	—	—	—	—	0,04
O	0,30	Spuren	—	0,05	—
S	—	—	0,10	0,03	—

Das Verhalten der Fremdbestandteile des Anodenmetalles, denen sich manchmal noch Zink und Kobalt und in geringen Mengen Platin beigesellen, hängt ab von der Stellung der Metalle in der Spannungsreihe. Von den Nichtmetallen ist der Sauerstoff und Schwefel zum Teil in Form von Kupferoxydul und Kupfersulfür an das Kupfer gebunden. Von den Verunreinigungen gehen diejenigen Metalle mit dem Kupfer in Lösung, die unedler sind, als dieses. Es sind dies Nickel, Eisen, Kobalt und Zink, sowie auch Antimon, Arsen und Wismut. Dagegen bleiben anodisch ungelöst die edlen Metalle Gold, Silber, Platin, sowie Kupfersulfür, Selen und Tellur, während das Kupferoxydul zum Teil im Rückstand bleibt, zum Teil auch Kupferionen bildet. Die ungelöst an der Anode verbleibenden Rückstände sowie das durch sekundäre Reaktion gebildete Kupferpulver sinken zu Boden und bilden den Anodenschlamm.

Von den in die Lösung gegangenen Fremdmetallen sind das Nickel, Eisen, Kobalt und Zink so unedel, daß sie weitgehend im Elektrolyten angereichert werden können, ohne daß sie kathodisch abgeschieden werden. Hingegen besteht nach der technischen Erfahrung leicht die Gefahr, daß Arsen, Wismut und Antimon in den kathodischen Kupferniederschlag übergehen. Die hier vorliegenden Verhältnisse sind durch die im *Foerster*'schen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen von *Sprent* (289) und *Goebel* (290) aufgeklärt. Die Gleichgewichtspotentiale von Arsen, Antimon und Wismut gegenüber ihren gesättigten dreiwertigen Lösungen in 2n-H_2SO_4 im Vergleich mit dem Kupferpotential gibt Tabelle XXI.

Tabelle XXI.

	ε_h-Werte des Potentials in Volt bei			
	18°	23°	50°	60°
Sb	+ 0,160	—	+ 0,177	—
Bi	—	+ 0,217	—	0,239
As	+ 0,290	—	—	—
Cu/n-$CuSO_4$ in 2n-H_2SO_4 . .	+ 0,308	—	+ 0,340	—

Wie man sieht, liegt das Gleichgewichtspotential des Arsens in der angegebenen Lösung dem des Kupfers sehr nahe, und *Sprent* konnte auch feststellen, daß die kathodische Mitabscheidung des Arsens aus einer arsenhaltigen 2n-schwefelsauren $\frac{n}{3}$ $CuSO_4$-Lösung bei den technisch angewandten Stromdichten eintritt, und daß auch Wismut und Antimon aus einer an Kupfer verarmten Lösung mit abgeschieden werden.

Man muß also bei der Kupferraffination darauf achten, daß im Elektrolyten eine zu starke Anreicherung der genannten Metalle und eine zu starke Verarmung an Kupfer nicht eintritt. In dieser Beziehung wirkt die Tatsache günstig, daß Arsen, Antimon und Wismut bei der Elektrolyse zum Teil, wohl in Form von basischen Salzen, in den Anodenschlamm gehen, wie aus den nachfolgenden Analysen von *Keller* (291) erhellt:

Tabelle XXII.

Gehalt der Anode	Davon gingen in den	
	Elektrolyten	Anodenschlamm
As 0,0586 Proz.	77,10 Proz.	22,90 Proz.
Sb 0,0651 „	38,86 „	61,14 „
Bi 0,0320 „	21,78 „	78,22 „

In der Literatur findet sich die Angabe (292—294), daß der Uebergang von Arsen, Antimon und Wismut und auch von Silber in den

Kathodenniederschlag dadurch hintangehalten werde, daß man dem Elektrolyten einen kleinen Gehalt an Chlorionen erteilt, da dadurch diese Verunreinigungen als Oxychloride bzw. das Silber als Chlorid gefällt würden, auch sollen dadurch glattere Niederschläge erzielt werden. Da jedoch *Sprent* durch Zusatz kleiner Chloridmengen bei der Elektrolyse von arsen- und antimonhaltigen sauren Kupfersulfatlösungen die Mitabscheidung von Arsen und Antimon nicht verhindern konnte, so liegt eine einwandfreie theoretische Begründung der Wirkungsweise des Chloridzusatzes, der in einer Konzentration von 0,003—0,006 Proz. gebundenem Chlor im technischen Betriebe erfolgt, noch nicht vor.

Das Produkt der elektrolytischen Kupferraffination ist einerseits das reine Elektrolytkupfer, anderseits der Anodenschlamm und der verunreinigte Elektrolyt. Die Zusammensetzung der Produkte variiert mit der Arbeitsweise und mit der Zusammensetzung der benutzten Anoden. (Siehe Tabelle XXIII.)

Tabelle XXIII (295).

	Elektrolytkupfer Proz.	Anodenschlamm Proz.
Cu	99,85 —99,99	11,01 —57,00
Ag	0,0001— 0,004	12,90 —55,15
Au	—	0,034— 5,1
Sb	0,0008— 0,003	2,00 — 7,86
As	0,001	1,09 — 3,80
Bi	0,0002	0,34 — 7,70
Fe	0,004 — 0,01	—
Pb	0,001 — 0,01	Spuren bis 5,26
Te	—	1,00 — 3,97
Se	—	0,30 — 1,72
O	0,002 — 0,07	—
SO_4 freie H_2SO_4	—	5,27 —10,68

Das Elektrolytkupfer, das in der Regel mit einem Kupfergehalt von über 99,9 Proz. geliefert wird, stellt, wie aus den Analysen der Tabelle XXIII hervorgeht, ein Material von hoher technischer Reinheit dar, das es besonders für die Zwecke der Elektrotechnik geeignet macht. Hierfür benötigt man vor allem ein Kupfer, das eine gute elektrische Leitfähigkeit besitzt. Die letztere hängt in hohem Maße von dem Arsen- und Antimongehalt des Metalles ab. Nach den Angaben von *Keller* (291) soll schon ein Gehalt von wenigen Tausendstel Proz. Arsen genügen, um das Kupfer für elektrische Leitungen unbrauchbar zu machen, und auch das Antimon schädigt das Leitvermögen. In welchem Umfange diese und auch die übrigen Verunreinigungen im Kathodenkupfer auftreten, hängt, wie *Addicks* gezeigt hat (296), einerseits von der Zusammensetzung des Elektrolyten und von der Stromdichte ab, andrerseits scheinen auch in geringem Umfange die Bestandteile des Anoden-

schlammes, sei es durch die Bewegung des Elektrolyten, sei es durch elektroosmotische Ueberführung, in den Kathodenniederschlag zu gelangen. Man muß daher im Interesse der Reinheit des Elektrolytkupfers den Schlamm und Elektrolyten rechtzeitig abziehen und durch neue Lösung ersetzen.

Auf die Verwertung des Anodenschlammes kommen wir an anderer Stelle zurück.

Für die technische Durchführung der elektrolytischen Raffination des Kupfers sind zwei Verfahren in Gebrauch. Bei dem einen, dem Multiplensystem, sind einerseits alle Anoden und anderseits alle Kathoden eines Bades miteinander verbunden, also parallel geschaltet, so daß bei niedriger Badspannung (0,2—0,3 Volt) Ströme großer Stärke die Bäder passieren, bei dem anderen, dem Serien- oder *Hayden*-system wird der Strom zwei an den Endseiten eines langgestreckten Bades befindlichen Elektroden zugeführt, während alle anderen Elektroden in gleichmäßigen Abständen zwischen den beiden den Strom zuführenden Elektroden und parallel zu diesen angeordnet sind, so daß sie als Mittelleiter[1]) fungieren. Die Schaltung des Multiplensystems in der von *Walker* angegebenen Anordnung ist in Fig. 36 schematisch dargestellt.

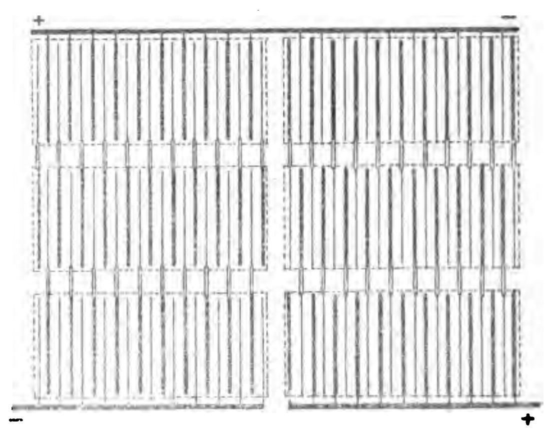


Fig. 36

Die Bäderbottiche bestehen aus langgestreckten, oben offenen rechteckigen Kästen aus Kiefernholz, die imprägniert und mit Bleiblech ausgeschlagen sind. Eine Anzahl solcher Bottiche ist mit der Längsseite gegeneinander gestellt und die Stromzuführungen, starke Kupferschienen,

[1]) Bringt man in einen von Strom durchflossenen Elektrolyten in den Raum zwischen die Elektroden einen metallischen Leiter, der nicht mit der Stromquelle verbunden ist, so verhält sich dieser, wie zuerst Davy gezeigt hat, an der der Anode zugewandten Seite wie eine Kathode, an der der Kathode zugewandten Seite wie eine Anode. Man bezeichnet ihn deshalb als eine bipolare Elektrode oder als einen Mittelleiter.

liegen, durch nichtleitende Unterlagen von der Bottichwand isoliert, auf den äußeren Längsrändern der beiden äußersten Bäder. Von den Längsschienen erfolgt die Stromzuleitung zu den Elektroden, die mit Bügeln versehen sind. Die Anoden sind dickere Platten aus Rohkupfer, die in der Regel mittelst einer Gießmaschine gegossen werden, die Kathoden dünne Bleche aus Elektrolytkupfer, die in einem besonderen Bade hergestellt werden. In dem einen Endbade sind die Anoden mit der positiven, in dem andern die Kathoden mit der negativen Stromzuführungsschiene verbunden. Die Zwischenräume zwischen den einzelnen nebeneinander stehenden Bädern sind durch dünnere Kupferleitungen derart überbrückt, daß je eine Anode des einen Bades mit je einer Kathode des benachbarten Bades verbunden ist. Durch die *Walker*'sche Schaltung wird gegenüber der früheren Anordnung des Multiplensystems, bei der jedem Bade durch zwei Schienen der positive und negative Strom zugeführt wurde, an Leitungsmaterial erheblich gespart. Jedes Bad enthält in einem gegenseitigen Abstand von ca. 5 cm ca. 20 Anoden und 20 Kathoden von einer einseitigen Oberfläche von 0,5—0,7 qm, so daß also, bei einer Stromdichte von 300 Amp/qm, dem Bade ein Strom von 6—8000 Ampère zuzuführen ist. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die anzuwendende Stromdichte abhängt von der Art des Betriebes. Man kann im allgemeinen um so höhere Stromdichten anwenden, je reiner die Anoden und je weniger verunreinigt der Elektrolyt ist. Von den Bädern sind so viele hintereinander geschaltet, wie die Betriebsspannung der Maschine erforderlich macht. Beträgt diese 100 Volt und die Zellenspannung 0,25 Volt, so wird man etwa 300 Bäder hintereinander schalten müssen, da in der Maschine und durch den Uebergangswiderstand an den Kontakten ein Spannungsverlust von ein drittel bis ein viertel der Gesamtspannung nach den Erfahrungen der Technik (297) eintritt.

Während der Elektrolyse nimmt der Gehalt der Lösung an freier Schwefelsäure ab, weil einerseits an der Anode mehr Kupfer gelöst als an der Kathode abgeschieden und dadurch Säure gebunden wird, und anderseits die anodisch gelösten unedlen Metalle in der Lösung verbleiben und ebenfalls Säure verbrauchen. Der ersteren Reaktion, die zu einer Anreicherung des Kuprisulfates im Elektrolyten führt, kann man dadurch entgegenwirken, daß man einige Bäder in den Stromkreis einschaltet, die Bleianoden und Kupferkathoden enthalten. In diesen wird an der Anode Sauerstoff entwickelt und freie Schwefelsäure gebildet, an der Kathode Kupfer abgeschieden, so daß auf diese Weise die Konzentration der freien Schwefelsäure wieder erhöht wird.

In Fig. 37 ist die Schaltung des Seriensystemes skizziert. Der Strom wird den beiden Endelektroden der Zelle zugeführt, zwischen diesen befinden sich, etwa in 1 cm Entfernung voneinander, die Mittelleiterelektroden, von denen 100—150 Stück in ein Bad eingetaucht werden. Eine Zelle mit 130 Zellen verbraucht 17 Volt Spannung, so daß man eine größere Zahl von Zellen hintereinander schalten muß, um die Betriebsspannung der Maschine zu erreichen. Da der Spannungs-

abfall zwischen den beiden Endelektroden, von denen die Anode zwecks Regenerierung der Schwefelsäure aus Blei besteht, relativ groß ist, besteht die Gefahr, daß der Strom, der sich immer den Weg geringsten Widerstandes sucht, ohne die Arbeit der Elektrolyse zu leisten, um die Mittelleiter herum den Elektrolyten passiert. Um diese Stromverluste zu vermeiden, sind, wie aus der Fig. 37 ersichtlich, in die Bäder mit Nuten versehene Leisten eingesetzt, die einerseits die Mittelleiter in ihrer Lage halten und anderseits den Stromdurchgang um die Seitenkanten der Elektroden herum verhindern sollen. Da jedoch die Mittelleiter wegen der Bildung des Anodenschlammes nicht ganz bis auf den Boden der Zelle gesenkt werden können, sind Stromverluste nicht vollständig zu vermeiden, was schon daran zu bemerken ist, daß auf der Endkathode immer etwas mehr Kupfer abgeschieden wird als an den Mittelleitern. Die letzteren fungieren an der der Endkathode zugekehrten

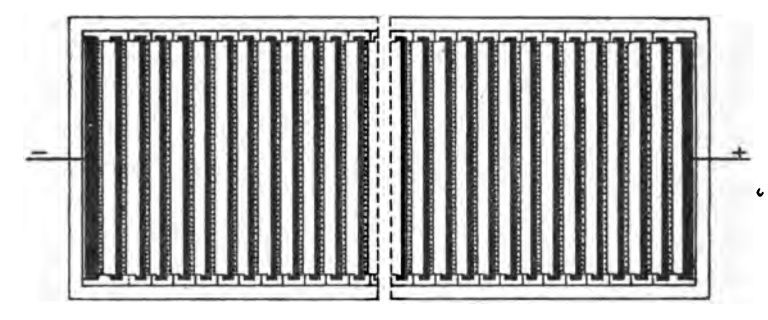


Fig. 37

Seite als Anoden und gehen hier in Lösung, an der der Endanode zugekehrten Seite sind sie Kathode, an der sich das reine Elektrolytkupfer abscheidet. In Fig. 37 ist der Moment dargestellt, in dem etwa die Hälfte des Rohkupfers in Lösung gegangen ist und sich kathodisch als reines Kupfer abgeschieden hat[1]). Die Elektrolyse wird so lange durchgeführt, bis die vollständige Auflösung des Rohkupfers eingetreten ist und die Mittelleiter aus reinem Elektrolytkupfer bestehen. Hierzu ist erforderlich, daß die Rohkupferelektroden vollkommen gleichmäßig in Lösung gehen. Damit das der Fall ist, müssen sie von gleicher Dicke sein und aus einem sehr homogenen Material bestehen. Da ein solches durch Gießen nicht zu erzielen ist, verwendet man Platten aus Walzkupfer von 5—8 mm Dicke, die noch glattgehämmert werden. Auch kann man nur ein relativ reines Kupfer verwenden, da nur dieses sich gleichmäßig auflöst. Um Stromverluste zu vermeiden, muß man auf die Bleiauskleidung der Bäder verzichten, diese sind vielmehr aus Schieferplatten zusammengefügt. In einem Bade sind 6 Elektrodenreihen von schmalen Kupferplatten (z. B. 1,37 m lang 0,254 m breit) nebeneinander angeordnet, die einzelnen Reihen voneinander durch Schiefer-

[1]) Das Rohkupfer ist schwarz, das reine Kupfer schraffiert gezeichnet.

platten getrennt und die Stromzuführungselektroden an den Enden auf jeder Seite unter sich parallel geschaltet.

Sowohl beim Serien- wie beim Multiplensystem muß für Bewegung und Erwärmung der Lauge gesorgt werden. Dies geschieht dadurch, daß man die Zellen in verschiedener Höhe treppenartig anordnet, die Lauge aus einem mit Dampfschlangen geheizten Vorratsbehälter das System durchströmen läßt und dann wieder in den Behälter pumpt.

Das Multiplensystem arbeitet mit einer Stromausbeute von etwa 96 Proz., das Seriensystem mit einer solchen von etwa 90 Proz.; während die Badspannung bei ersterem 0,2—0,3 Volt beträgt, ist sie bei letzterem zwischen zwei Platten nur ca. 0,13 Volt. Demgemäß ist der Energieverbrauch für die Elektrolyse beim Seriensystem wesentlich geringer. Dagegen erfordert das letztere noch Energie für die mechanische Vorbereitung der Anoden.

Die bei dem Prozeß anfallenden verunreinigten Kupfersulfatlösungen, die von Zeit zu Zeit aus den Bädern abgezogen werden, werden entweder rein chemisch aufgearbeitet, indem man sie eindampft und durch Kristallisation das Kupfervitriol von den Verunreinigungen trennt, oder es wird die Hauptmenge des Kupfers durch Elektrolyse mit Bleianoden und Kupferkathoden der Lösung entzogen (298).

Der aus den Bädern abgelassene Anodenschlamm wird gesiebt, um größere Kupferteilchen zurückzuhalten, dann in einer Filterpresse abgepreßt und mit Wasser ausgewaschen. Das ausgewaschene Produkt wird getrocknet und kann dann in verschiedener Weise verarbeitet werden (299). Man kann z. B. so verfahren, daß man den frischen Schlamm mit 40prozentiger Schwefelsäure unter Zusatz von Salpeter kocht, wodurch die Hauptmenge des Kupfers, etwas Silber, sowie Eisen und ein Teil des Antimons, Wismuts und Arsens in Lösung gehen. Das gelöste Silber wird durch Einhängen von Kupferstreifen niedergeschlagen. Der Löserückstand, der nur noch wenig Kupfer, Bleisulfat, die basischen Sulfate von Wismut und Antimon, sowie Silber, Gold, Selen, Tellur und Schwefel enthält, wird ausgewaschen, getrocknet und unter Zusatz von etwas Soda als Flußmittel in einem basisch ausgekleideten Flammofen geschmolzen. Es wird unter Einblasen von Luft oder auch unter Zusatz von Salpeter so lange geschmolzen, bis die unedlen Bestandteile und vor allem auch Selen und Tellur oxydiert sind. Der resultierende Metallregulus, der neben etwa 985 Teilen Silber und Gold noch etwa 5 Teile Kupfer enthält, wird zu Anodenplatten gegossen und geht in die elektrolytische Silberraffination.

Die elektrolytische Raffination des Rohkupfers wird technisch im größten Maßstabe durchgeführt. Ueber die Hälfte der Weltproduktion an Kupfer, die im Jahre 1915 1 061 800 t betrug, wird elektrolytisch veredelt. Nimmt man an, daß im Jahre 1915 etwa 600 000 t Kupfer mit einem Gehalt von 0,2 Proz. Ag und 0,002 Proz. Au der Elektrolyse unterworfen wurden, so wurden auf diese Weise neben dem hochwertigen Kupfer 1 200 000 kg Silber und 12 000 kg Gold im Werte von 100 000 000 Goldmark gewonnen, eine Menge, die infolge der ge-

waltigen Ausdehnung, die die Kupferverhüttung in den Vereinigten Staaten seit 1915 genommen hat, heute weit überschritten sein dürfte.

b) Die elektrolytische Silberraffination.

Das Ausgangsmaterial der elektrolytischen Silberraffination sind Silber-Goldlegierungen mit ungefähr 95 Proz. Silber, die, wenn sie dem Anodenschlamm der Kupferraffinerie entstammen, etwa 3 Proz. Gold und daneben Kupfer, Wismut, Tellur und die Platinmetalle in einer Menge von zusammen etwa 2 Proz. enthalten. Auch die Legierungen, die bei der Aufarbeitung der Anodenschlämme der Blei-Wismutraffination (siehe S. 156) erhalten werden, und die neben 94—98 Proz. Silber etwa 0,5 Proz. Gold und außerdem Kupfer, Wismut und Blei in einer Konzentration von etwa 1,5 Proz. enthalten, werden elektrolytisch raffiniert. Endlich unterwirft man auch häufig silber- und goldhaltige Rückstände der Edelmetallindustrie der elektrolytischen Raffination, wobei es zweckmäßig ist, einen Silbergehalt der zu raffinierenden Legierung von 70—80 Proz. Ag nicht zu unterschreiten.

Nach einem Vorschlag von *Moebius* dient als Elektrolyt eine mit etwa 1 Proz. Salpetersäure angesäuerte ein- bis zweiprozentige Silbernitratlösung. Nach Lage der Potentiale der Bestandteile der obigen Legierungen gehen die Metalle, die unedler sind als das Silber, anodisch in Lösung, es sind das Kupfer, Wismut und Blei, jedoch verbleiben auch gewisse Mengen von Bleidioxyd und Wismuthydroxyd an der Anode. Ebenso gehen die edleren Bestandteile, das Gold und die Platinmetalle und auch das Tellur, in den Anodenschlamm. An der Kathode besteht kaum eine Gefahr, daß die in Lösung gehenden unedlen Metalle mit abgeschieden werden, da selbst das Kupfer, das dem Silber in der Spannungsreihe am nächsten steht, ein um 0,46 Volt unedleres Normalpotential als das Silber aufweist. Die Erfahrung hat gelehrt, daß man den Kupfergehalt der Lösung bis zu 5 Proz. ansteigen lassen kann, ohne ein Mitausfallen des Kupfers befürchten zu müssen. Da an der Kathode nur Silber abgeschieden wird, während an der Anode neben dem Silber das Kupfer und die andern unedlen Metalle in Lösung gehen, so verarmt mit der Zeit der Elektrolyt an Silber. Man kann diese Verarmung bis zu einem Gehalt von 0,5 Proz. Ag bei dem oben angegebenen Kupfergehalt gehen lassen, sofern für die Anwesenheit freier Säure gesorgt wird.

Die Bäderbottiche bei dem Verfahren von *Moebius* sind langgestreckte geteerte Holzbottiche (3—4 m lang, 50—60 cm breit und tief) oder auch Steinzeuggefäße, die durch mehrere Querwände unterteilt sind, um mehrere kleinere Einheiten in ihnen unterbringen zu können. In jede der einzelnen Abteilungen des Bades paßt den Wänden dicht anliegend ein Holzeinsatz, dessen Boden aus einem Rost von Holzstäben besteht, über die ein Filtertuch gebreitet ist.

Die Schaltung der Elektroden ist die des Multiplensystems. Die Stromzuführung erfolgt durch Kupferschienen, die an den oberen Längskanten der Bäder entlang geführt werden. Von diesen gehen über

das Bad Querarme herüber, an denen die Elektroden hängen. Die Anoden sind schmale 0,5—1,0 cm dicke Bleche aus Rohsilber, von denen mehrere auf einem Arm hängen, die Kathoden dünne Feinsilberbleche. Das Silber scheidet sich aus Nitratlösung nicht als glatter Niederschlag, sondern in Form von Kristallnadeln aus, die leicht zu den Anoden herüberwachsen und so Kurzschlüsse bewirken. Es wird deshalb das abgeschiedene Silber von den Kathoden durch zweizinkige Holzgabeln, von denen über jede Kathode eine von oben in der Weise herübergreift, daß an jeder Seite die Kathode von den Zinken ganz bestrichen werden kann, dadurch abgestreift, daß die Gabeln durch einen Antrieb dauernd vor der gesamten Elektrodenoberfläche hin- und hergeführt werden. Die abgestreiften Silberkristalle fallen auf das auf dem Boden der Zelle befindliche Filtertuch. Die Anoden sind von einer Hülle von Segeltuch umgeben, die über einen Holzrahmen gespannt ist und den Zweck hat, den Anodenschlamm aufzunehmen, der so nicht die auf dem Boden der Zelle befindlichen abgestreiften Silberkristalle verunreinigen kann. Der Anodenschlamm wird jeweils aus der Anodenhülle entfernt, wenn neue Anoden eingesetzt werden.

Anoden und Kathoden sind, wie beim Multiplensystem, miteinander abwechselnd in die Zellen eingehängt. Die in jedem Zellenabteil befindlichen drei Anoden und vier Kathoden sind je unter sich parallel, und die einzelnen Abteilungen hintereinander geschaltet. Es wird mit einer Stromdichte von 250 Amp/qm und einer Spannung von 1 Volt pro Zellenabteil gearbeitet. Die Stromausbeute an der Kathode beträgt 96—97 Proz., der Rest des Stromes wird wahrscheinlich zur kathodischen Reduktion der Salpetersäure verbraucht.

Neben der *Moebius*zelle ist in den Vereinigten Staaten noch eine Zelle mit horizontaler Anordnung der Elektroden, die *Balbach-Thum*zelle für die Ausführung der Silberraffination in Anwendung. Auf die Einzelheiten dieser Konstruktion soll hier nicht näher eingegangen werden, sondern nur auf die einschlägige Literatur verwiesen werden (300—303).

Das bei der Elektrolyse gewonnene Elektrolytsilber besitzt einen Feingehalt von 996—999, es enthält Spuren von Kupfer. Der Anodenschlamm der Silberraffination enthält neben Silberresten hauptsächlich Gold, daneben die Platinmetalle und in kleiner Menge Kupfer, Tellur und Bleidioxyd. Nach dem Auswaschen wird derselbe mit Salpetersäure behandelt, um das Silber in Lösung zu bringen, dann erneut ausgewaschen, getrocknet und unter Zugabe von Borax und Soda geschmolzen. Das geschmolzene Metall wird zu Anoden gegossen, die das Ausgangsmaterial für die elektrolytische Goldraffination bilden[1]).

---

[1]) Eine mit guten Abbildungen versehene Beschreibung einer modernen Anlage für elektrolytische Silberscheidung gibt Eger, Siemens-Zeitschrift 2, 16 (1922).

c) Die elektrolytische Goldraffination.

Bei der elektrolytischen Raffination des Goldes wird als Elektrolyt eine salzsaure Lösung von Goldchlorid benützt, in der, wie wir wissen, hauptsächlich die Verbindung $HAuCl_4$, die Goldchlorwasserstoffsäure, zugegen ist. Das Verhalten einer Goldelektrode bei der anodischen Auflösung in einer solchen Lösung wird bestimmt durch die Existenz des Gleichgewichtes

$$3\,Au^{\cdot} \rightleftarrows 2\,Au + Au^{\cdots}, \qquad (1)$$

und es liegen die Verhältnisse hier ähnlich wie beim Kupfer. Da eine Aurochloridlösung freiwillig in Gold und Aurichlorid zerfällt, so ist auch hier die Bildung der Auriionen an der Anode gegenüber der Bildung der Auroionen der leichtere Vorgang; doch sendet, infolge der starken Polarisation bei der anodischen Auflösung des Goldes, hierbei das Gold neben Auriionen auch reichlich Auroionen in Lösung und zwar in einer höheren Konzentration, als dem Gleichgewicht (1) entspricht. Die Folge hiervon ist, daß die Lösung, um sich auf das Gleichgewicht einzustellen, metallisches Gold abscheidet, und zwar erfolgt diese Abscheidung, da das Gleichgewicht sich offenbar sehr träge einstellt, nicht nur in unmittelbarer Nähe der Anode, sondern auch im übrigen Elektrolyten. Es wird daher bei der Elektrolyse an der Anode mehr Gold gelöst als an der Kathode abgeschieden wird, und eine Folge des Gleichgewichtes (1) ist es, daß die anodisch gelösten und kathodisch niedergeschlagenen Goldmengen größer sind, als unter der Voraussetzung der Bildung von Auriionen nach dem *Faraday*'schen Gesetz zu erwarten ist.

Die Erscheinungen der anodischen Auflösung des Goldes werden weiter kompliziert durch die Neigung desselben, passiv zu werden. Man kann dem entgegenwirken durch Zusatz von freier Salzsäure zum Elektrolyten.

Die zur Elektrolyse benutzten Rohgoldanoden enthalten in der Regel ca. 94 Proz. Gold neben 5 Proz. Silber und insgesamt 1 Proz. andere Metalle (Pb, Pt, Pd neben Spuren der übrigen Platinmetalle). Während bei der anodischen Auflösung Blei, Platin und Palladium mit in Lösung gehen, verbleiben die andern Platinmetalle und das Silber im Anodenschlamm. Das Blei wird von Zeit zu Zeit durch Zusatz von Schwefelsäure als Bleisulfat ausgeschieden, während in dem Elektrolyten, der 30—40 g Gold und 2—3 Proz. freie Salzsäure pro Liter enthält, das Platin sich zu etwa 50—60 g p. Liter und das Palladium zu etwa 5 g p. Liter anreichern kann, ohne in den Kathodenniederschlag überzugehen. Das Silber, das an der Anode als Chlorsilber zurückbleibt, sinkt in den Anodenschlamm, sofern der Silbergehalt der Anode 5—6 Proz. nicht übersteigt. Ist derselbe größer, so umkleidet sich die Anode mit einer Deckschicht aus Silberchlorid, die den Stromzutritt verhindert, so daß die Anode passiv wird.

Diese Schwierigkeit wurde von der *Norddeutschen Affinerie* dadurch behoben, daß sie dem Gleichstrom bei der Elektrolyse einen Wechselstrom überlagerte, indem sie in den Stromkreis der Elektrolyse eine Gleichstrom- und Wechselstromdynamomaschine hintereinander schaltete und die Stromstärke des Wechselstromes gleich oder etwas größer als die des Gleichstromes machte (304). Hierdurch wird auch bei silberreicheren Anoden erreicht, daß das Chlorsilber von der Anode abrollt und in den Anodenschlamm geht, so daß die Anode nicht mehr passiv wird. Gleichzeitig wird durch die Wirkung des überlagerten Wechselstromes der Anteil des anodisch in der Auroform gelösten Goldes und damit auch die sekundäre Abscheidung metallischen Goldes im Elektrolyten stark vermindert.

Man arbeitet, unter Benutzung des oben angegebenen Elektrolyten und bei Verwendung von Anoden mit 10 Proz. Silber bei einer Temperatur von 60—70° und einer Gleichstromdichte von 1250 Amp/qm, indem man gleichzeitig einen Wechselstrom von mindestens der gleichen Stärke überlagert. Die Gleichstromspannung beträgt dann ungefähr 1 Volt.

Die Durchführung der Elektrolyse geschieht in einer kaum den Laboratoriumsmaßstab überschreitenden Apparatur, als Elektrolysiergefäße werden Porzellantröge benutzt, die durch ein Wasserbad erhitzt werden. In diesen hängen abwechselnd die Anoden, Rohgoldplatten etwa von den Dimensionen 0,5 × 5 × 12 cm und Kathoden aus Feingoldblech, die je unter sich parallel geschaltet sind.

Die Produkte der Elektrolyse sind:

1. Elektrolytgold von einem Feingehalt von 998—1000.
2. Der verunreinigte Elektrolyt, aus dem Platin und Palladium gewonnen werden.
3. Der Anodenschlamm, bestehend aus Bleisulfat, Chlorsilber, Gold, Rhodium, Iridium und Ruthenium, aus dem man nach Entfernung der übrigen Bestandteile die Platinmetalle erhält.

Die Erforschung der wissenschaftlichen Grundlagen und die technische Durchführung der Goldraffination verdankt man in erster Linie *Wohlwill*, das Verfahren wird an mehreren Stellen in Deutschland und in Amerika ausgeführt (305, 302).

d) Die elektrolytische Bleiraffination.

Einige amerikanische und englische Hüttenwerke benützen ein von *Betts* erfundenes Verfahren der elektrolytischen Raffination von Werkblei, das besonders dann von technischer Wichtigkeit ist, wenn das Werkblei Wismut und Antimon enthält. Als Elektrolyt dient hierbei eine Lösung von Blei-Silikofluorid (306, 307), die ca. 80 g Blei als Silikofluorid und 100 g freie Kieselfluorwasserstoffsäure im Liter enthält. Der Lösung wird, um glatte Niederschläge zu erzielen, ein Gelatinegehalt von 0,1 g pro Liter erteilt. Die Rohbleianoden und Reinbleikathoden, von denen die ersteren die Dimensionen 2,5 × 92 × 61 cm haben, sind nach der Art des Multiplensystems in Bäderbottichen untergebracht, die aus Holz an-

gefertigt sind. Elektrolysiert wird mit einer Stromdichte von 160 Amp/qm, die Zellenspannung beträgt 0,32 Volt, die Stromausbeute 90 Proz. Beispiele für die Zusammensetzung des Rohbleies und des kathodisch abgeschiedenen Produktes sind in Tabelle XXIV zusammengestellt:

Tabelle XXIV.

	Rohblei Proz.	Elektrolytblei Proz.
Pb	98,1	99,996
Ag	0,61	0,0001
Sb	0,7	0,0006
Cu	0,23	0,0005
As	0,19	Spuren
Bi	0,1	—
Sn	0,03	0,0001
Fe	0,01	0,0013
Au	0,007	—

Bei der Elektrolyse bleiben die edleren Metalle Silber, Wismut, Antimon und Gold im Anodenschlamm, der auf der Anode haften bleibt, während die unedleren Metalle sich in der Lösung anreichern, ohne daß ihre kathodische Mitausscheidung stattfindet[1]).

Das Verfahren von *Betts* ist vor allem wertvoll bei der Verarbeitung wismutreichen Werkbleis, das bei der Bleiverhüttung in vielen Fällen erhalten wird. Verwendet man dieses als Ausgangsmaterial, so erhält man einen Anodenschlamm, der 80 und mehr Prozent Wismut enthält. Man kann diesen Schlamm zu einer Legierung verschmelzen, die ganz überwiegend aus Wismut besteht und daneben als Hauptbestandteile Blei und Silber enthält. Auch dieses Rohwismut läßt sich, wie *Foerster* und *Schwabe* (309) gezeigt haben, sehr gut elektrolytisch raffinieren mit einer Lösung, die 60—80 g Wismut pro Liter in Form des Silikofluorides enthält. Aus einer solchen wird, bei geeigneter Stromdichte, reines Wismut abgeschieden, während das Blei sich im Elektrolyten anreichert und das Silber im Anodenschlamm verbleibt[2]).

e) Elektrolytische Raffination anderer Metalle.

Während die Metalle Kupfer, Silber, Gold und Blei im größten technischen Umfange elektrolytisch raffiniert werden, spielt bei den übrigen Nutzmetallen die elektrolytische Raffination nur eine untergeordnete Rolle, sie wird nur angewendet, wenn es sich darum handelt, die Metalle in einem Zustande der Reinheit zu gewinnen, der auf rein hüttenmännischem Wege nicht zu erreichen ist und auch im Handel in der Regel nicht verlangt wird.

---

[1]) Betreffs der wissenschaftlichen Grundlagen der Bleiraffination siehe Senn (308).

[2]) Ein anderes elektrolytisches Verfahren der Wismutraffination beschreibt Mohn (310).

E i s e n. Eine gewisse Bedeutung hat neuerdings die elektrolytische Raffination des Eisens erlangt. Der technischen Durchführung dieses Prozesses hat lange Zeit die Tatsache im Wege gestanden, daß das Eisen, wenn es aus den Lösungen seines Chlorürs oder Sulfates, die etwas angesäuert sein müssen, abgeschieden wird, wasserstoffhaltig ist und deshalb der kathodische Niederschlag bei Anwendung höherer Stromdichte zum Abblättern neigt[1]). Diese Neigung zum Abblättern und die Wasserstoffaufnahme können, wie *Franz Fischer* gefunden hat, weitgehend beseitigt werden dadurch, daß man bei hoher Temperatur sehr konzentrierte Eisenchlorürlösungen, denen man, um den Dampfdruck der Lösung herabzusetzen, noch Chlorkalzium oder Kochsalz zusetzt, als Elektrolyten benutzt. Bei Verwendung von Handelseisen als Anodenmaterial und einer Lösung aus 500 g $CaCl_2$, 450 g $FeCl_2$ und 750 g Wasser erhält man bei 90—110° und einer Stromdichte von 1000 Amp/qm ausgezeichnete Niederschläge von beliebiger Dicke, die durch Ausglühen im Vakuum von den geringen Mengen Wasserstoff, die sie noch enthalten, befreit werden können. Das so gewonnene Elektrolyteisen, das 99,8—99,9 Proz. Eisen enthält, soll wegen seiner großen magnetischen Permeabilität und seiner geringen Hysteresis zur Herstellung von Polschuhen und Ankern für elektrische Maschinen besonders geeignet sein (311). Das Verfahren wird von den *Langbein-Pfanhauserwerken* in Leipzig im technischen Umfange betrieben.

N i c k e l. Die elektrolytische Raffination des Rohnickels ist vor längerer Zeit in Amerika in Betrieb gewesen (312). Man unterwarf Rohnickelanoden, die neben 94—97 Proz. Ni + Co 0,75 Proz. Fe, 0,6 Proz. Cu, 0,25 Proz. Si und 2—3 Proz. C enthielten, in 50—60° warmen Nickelsulfatlösungen der Elektrolyse und erhielt ein Reinnickel mit 99,5—99,7 Ni + Co an der Kathode, doch ist der Betrieb eingestellt.

Z i n n[2]). In der Metallurgie des Zinns hat die Elektrolyse eine Zeitlang eine große Rolle gespielt in ihrer Anwendung bei der elektrolytischen Entzinnung der Weißblechabfälle, die eine Reihe von Jahren nach einem von der Firma *Goldschmidt* in Essen ausgearbeiteten Verfahren im größten Maßstabe technisch durchgeführt wurde. Hierbei wurden die Weißblechabfälle, die neben Eisen 2—3 Proz. Zinn an ihrer Oberfläche aufweisen, in weitmaschige Körbe aus Eisenblech gepackt, die als Anoden dienten und in eisernen Behältern hingen, die gleichzeitig Kathoden waren. Als Elektrolyt wurde zehn- bis zwölfprozentige Natronlauge benutzt. In den Anodenkörben ging nur das Zinn in Lösung unter Bildung von Natriumstannit bzw. Natriumstannat, während das Eisen nicht angegriffen wurde, an der Kathode schied sich metallisches Zinn ab. Da das Verfahren heute zugunsten der Chlorentzinnung aufgegeben ist, sollen die Einzelheiten

[1]) Eine Zusammenstellung der wissenschaftlichen Ergebnisse über die kathodische Abscheidung des Eisens gibt F. F o e r s t e r, Abhandlungen der Deutschen Bunsengesellschaft, Heft 2 (1909).

[2]) Ausführliche Vorschläge für die elektrolytische Raffination von Rohzinn und Zinnlegierungen macht M e n n i c k e, Die Metallurgie des Zinns, S. 115, Monographien über angewandte Elektrochemie Bd. 39 (Halle 1910).

desselben, deren theoretische Aufklärung wir *Foerster* und seinen Mitarbeitern verdanken (313, 314), nicht näher erörtert werden.

In Deutschland hat die elektrolytische Raffination des Zinns in den letzten Jahren eine gewisse Bedeutung erlangt bei der Aufarbeitung der Anodenschlämme, die bei der elektrolytischen Scheidung des während des Krieges beschlagnahmten Glockenmetalles — ein Prozeß, der in großem Umfange betrieben wurde — gewonnen wurden (315). Bei der anodischen Auflösung des Glockenmetalles, das ca. 20 Prozent Zinn enthält, bediente man sich einer schwefelsauren Lösung. Das Kupfer wurde anodisch gelöst und kathodisch abgeschieden, während das Zinn und ein Teil der anderen Metalle im Anodenschlamm verblieben. Der letztere wurde nach dem Auswaschen und Trocknen reduzierend geschmolzen und ergab bei den Versuchen von *Neumann* (315) ein Anodenmetall, das neben 72,55 Proz. Sn, 14,19 Proz. Pb, 5,82 Proz. Cu, 6,04 Proz. Sb, 0,12 Proz. As, 0,24 Proz. Fe, 0,08 Proz. Zn, 0,14 Proz. Ni und 0,34 Proz. Ag enthielt. Bei Benutzung von Anoden der vorstehenden Zusammensetzung, von Natriumsulfostannatlösung als Elektrolyt und von Feinzinnblechen als Kathoden erhielt man bei Temperaturen über 80° Kathodenniederschläge, die frei von Fe, Cu, Ag, Pb, Bi, As und P waren, während sie geringe Mengen Antimon enthielten. Das Verfahren ist für den vorgenannten Zweck technisch durchgeführt.

2. Elektrolytische Gewinnung der Metalle mit unlöslichen Anoden.

Die hier zu erörternde Anwendung der Elektrolyse in der Metallurgie besteht darin, daß aus Laugen, die im Verlauf der Verhüttung anfallen, die Metalle mit Benützung unangreifbarer Anoden kathodisch abgeschieden werden. Auch sollen hier die Versuche kurz erwähnt werden, bei denen das Metall unter Verwendung von Anoden aus Hüttenprodukten, die eine metallische Leitfähigkeit besitzen, wie z. B. Kupfersulfid, elektrolytisch gewonnen wird.

a) Kupfer.

Im größten Umfange wird die Laugerei von Kupfererz in Verbindung mit der elektrolytischen Entkupferung der erhaltenen Lösung auf der *Chuquicamata Mine* in Chile ausgeführt, die im Jahre 1915 in Betrieb gekommen ist. Dort finden sich gewaltige Lager oxydischer Kupfererze mit einem Kupfergehalt von 2—3 Proz., die überwiegend das Kupfer in Form seines in Wasser nicht löslichen basischen Sulfates $CuSO_4 . 3Cu(OH)_2$ (Brochantit), und daneben als Chalkanthit $CuSO_4 . 5H_2O$ und als Atakamit $CuCl_2 . 3Cu(OH)_2$ enthalten. Das Erz wird ohne Vorbehandlung, nachdem es zerkleinert ist, mit verdünnter Schwefelsäure gelaugt, wobei 90 Proz. des darin enthaltenen Kupfers extrahiert werden, und die erhaltene Lauge, die 5 Proz. Cu und 2—3 Proz. freie Schwefelsäure enthält, unter Verwendung von Magnetitanoden (vgl. S. 202) und von Kathoden aus Feinkupfer der Elektrolyse unterworfen, wobei einerseits reinstes Elektrolytkupfer mit 99,96 Proz. Cu, anderseits eine Ablauge erhalten wird, die 1,5 Proz. Cu und 8—9 Proz. H_2SO_4 enthält und zum Auslaugen

neuen Erzes verwandt wird. Da die Erze SO_4 enthalten, tritt kein Verbrauch von Schwefelsäure ein, sondern es werden noch ca. 4 kg H_2SO_4 pro 1 t Erz gewonnen. Dieselbe Lauge kann sehr lange im Betrieb benutzt werden, da Antimon und Arsen nicht vorhanden sind; die einzige störende Verunreinigung sind die Chlorionen, die, dem Erz entstammend, sich in der Lösung anreichern. Dieselben werden von Zeit zu Zeit durch Kochen der Lösung mit Kupfergranalien, die das Chlor in das schwerlösliche Kuprochlorid überführen, entfernt.

Die im Betrieb befindliche Anlage, die noch erweitert werden soll, produziert im Jahre rund 60000 Tonnen Kupfer (316, 317).

Auch an manchen anderen Stellen werden neuerdings, namentlich in Amerika, durch Laugerei mit Schwefelsäure und darauffolgende elektrolytische Entkupferung unter Verwendung unlöslicher Anoden große Mengen Kupfer gewonnen (317). Eine gewisse Schwierigkeit bei der Elektrolyse bildet das Eisen, das bei der Laugerei manchmal als Ferrosulfat in Lösung geht und dort, indem es abwechselnd an der Anode zu Ferriion oxydiert und an der Kathode zu Ferroion reduziert wird, Stromverluste veranlaßt. Man muß daher entweder das Eisen entfernen, indem man die Lösung mit geröstetem Kupferstein unter Einblasen von Luft kocht, wobei die Reaktion

$$2\,FeSO_4 + O + 2\,CuO \rightarrow Fe_2O_3 + 2\,CuSO_4$$

eintritt, oder man muß die Stromverluste sonstwie verhindern. *Laszcynski* hat, um die anodische Oxydation des Ferrosulfates zu verhindern, die Anode mit einem dichtanliegenden Gewebe eingehüllt, sein Verfahren ist im Betriebe gewesen (318), doch scheint es wieder aufgegeben zu sein (317).

Das gleiche gilt für die Verfahren, bei denen das Schwefelkupfer aus Kupferkies ($3\,Cu_2S\,.\,Fe_2S_3$), nachdem das Schwefeleisen durch vorsichtiges Abrösten in schwerlösliches Eisenoxyd überführt war, durch Behandeln mit Ferrisulfatlösung [Verfahren von *Siemens* & *Halske* (319)] nach

$$Cu_2S + 2\,Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 2\,CuSO_4 + 4\,FeSO_4 + S$$

in Kupfersulfatlösung, oder durch Behandeln mit einer kupferchloridhaltigen Kochsalzlösung nach

$$2\,CuCl_2 + Cu_2S \rightarrow 4\,CuCl + S$$

in eine Lösung von Kuprochlorid in Kochsalzlösung überführt werden sollte (Verfahren von *Höpfner*). Auch diese Prozesse, bei denen die Entkupferung der Laugen ebenfalls elektrolytisch erfolgen sollte, konnten sich nicht dauernd in der Technik behaupten. Ebenso ließ sich ein zuerst von *Marchese* vorgeschlagenes und von *Borchers*, *Franke* und *Günther* weiter ausgebildetes Verfahren, bei dem Anoden aus reinem Kupferstein anodisch in schwefelsaurer Lösung gelöst und kathodisch Kupfer abgeschieden werden sollte, nicht in die Praxis einführen[1]).

---

[1]) Eine ausführliche Beschreibung der in Mansfeld 1906—1908 im großen Maßstabe ausgeführten Versuche der Kupfersteinelektrolyse findet man bei Borchers, Metallhüttenbetriebe, Bd. I, Kupfer, Seite 365—437 (Halle 1915).

b) Zink.

Der Umstand, daß die im Hüttenbetrieb übliche Methode der Zinkgewinnung durch Reduktion des Zinkoxydes im Muffelofen ein unvollkommener Prozeß ist, hat es an Bestrebungen nicht fehlen lassen, andere Wege zur Gewinnung dieses Metalles zu suchen. Eine Möglichkeit hierzu ist dadurch gegeben, daß die Zinkblende, nachdem sie durch sulfatisierende Röstung in ein Gemenge von Zinkoxyd und Zinksulfat übergeführt ist, leicht in verdünnter Schwefelsäure löslich ist. Aus der so gewonnenen sauren Zinksulfatlösung kann man das Zink elektrolytisch abscheiden. Eine gewisse Schwierigkeit hierbei bietet einmal die Eigenschaft des Zinks, sich aus seiner Sulfatlösung mitunter nicht glatt, sondern in Form eines schwammigen Niederschlages abzuscheiden. Die Bildung dieses Zinkschwammes läßt sich vermeiden, wenn die verwendete Lösung frei ist von Metallen, die edler sind als das Zink, wenn die Lösung schwach sauer und die Konzentration an Zink nicht zu klein ist und endlich, wenn die richtige Stromdichte — 0,01 bis 0,03 Amp/qcm — gewählt ist (319). Die zweite Schwierigkeit ist die Wahl des Anodenmaterials. Die Firma *Siemens & Halske* benutzt hierfür Platten aus Mangandioxyd, die sich gut bewährt haben sollen. Mit solchen verläuft die Elektrolyse bei einer Spannung von etwa 3,4 Volt und mit 80 Proz. Stromausbeute, so daß für 1 kg Zink 3,4 Kilowattstunden aufzuwenden sind. Die Schaltung der Elektroden ist die gleiche wie beim Multiplensystem der Kupferraffination (320).

Das vorstehende Verfahren ist mit einigen Abänderungen im Jahre 1916 von der *Anaconda Copper Company* in Amerika in den Großbetrieb überführt, die Anlage ist auf eine jährliche Produktion von 35000 t Elektrolytzink berechnet. Dort werden durch Flotation angereicherte Zinkerze auf 2—3 Proz. Schwefel abgeröstet, von dem die Hauptmenge als Zinksulfat vorhanden ist. Das Röstprodukt wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, in der resultierenden Lösung, die etwas Eisen enthält, das letztere durch Zusatz von Mangandioxyd zu Ferrisalz oxydiert und mit gepulvertem Kalkstein ausgefällt. Mit dem Niederschlag scheidet sich auch eventuell vorhandenes Arsen und Antimon aus. Die Lösung, die nun noch Zink, Kadmium und Kupfer enthält, wird mit metallischem Zink behandelt, um die beiden letzteren Metalle zu entfernen und geht dann zur Elektrolyse. Man arbeitet mit Bleianoden, einer Stromdichte von 200—300 Amp/qm und einer Zellenspannung von 3,4—3,8 Volt. Die Stromausbeute beträgt 93—94 Proz. Das abgeschiedene Elektrolytzink enthält mehr als 99,9 Proz. Zn (321)[1]).

---

[1]) Auch in Trail (Britisch-Columbien) werden neuerdings in einer Anlage die Zinkerze nach dem Rösten gelaugt und aus der Lauge das Zink elektrolytisch auf Aluminiumkathoden niedergeschlagen, während die Anoden aus Blei bestehen. Man arbeitet mit Stromdichten von 265 Amp/qm und einer Zellenspannnng von 3 1/4 Volt in 30—45° warmen Lösungen. Die Produktion an Elektrolytzink beträgt jährlich etwa 18000 t. Dasselbe hat folgende Zusammensetzung: 99,92 Proz. Zn, 0,03 Proz. Pb, 0,01 Proz. Cd, 0,007 Proz. Fe, 0,002 Proz. Cu (345, 346).

c) Gold.

In der Metallurgie des Goldes hat man die Elektrolyse mit unlöslichen Anoden eine Reihe von Jahren benutzt, um die sehr verdünnten Lösungen von Kalium-Goldzyanid, die bei der Zyanidlaugerei der Golderze anfielen, zu entgolden. Das Verfahren, das von der Firma *Siemens & Halske* ausgearbeitet wurde, ist in neuerer Zeit wieder verlassen zugunsten der Ausfällung des Goldes aus den Lösungen mit verbleiten Zinkspänen. Es mag darum dieser Hinweis genügen.

3. Die Galvanotechnik[1]).

Eine sehr umfangreiche Anwendung findet die elektrolytische Abscheidung der Metalle in der Galvanotechnik. Man kann diese Anwendung in zwei Gruppen teilen: Besteht sie darin, daß man die metallische Oberfläche eines Gebrauchsgegenstandes, um ihn zu verschönern oder auch um ihn widerstandsfähiger gegen mechanische Beanspruchung und gegen chemischen Angriff zu machen, elektrolytisch mit einem andern Metall überzieht, so handelt es sich um eine Operation der Galvanostegie. Wird hingegen die Form eines Gegenstandes dadurch reproduziert, daß man einen elektrolytischen Metallniederschlag auf der leitenden Oberfläche eines Negatives desselben niederschlägt und auf diese Weise eine Abbildung des Originales herstellt, so bezeichnet man diese Arbeitsweise als Galvanoplastik. Galvanotechnische Prozesse sind ein vielseitig benutztes Hilfsmittel der Metallindustrie und Reproduktionstechnik, nach einer Schätzung von *Pfanhauser* (223) arbeiteten im Jahre 1914 3000000 Ampère auf der gesamten Welt für rein galvanotechnische Zwecke, was einem Jahresquantum an galvanotechnisch niedergeschlagenem Metall von etwa 15000 t entsprach.

a) Galvanostegie.

Aufgabe der Galvanostegie ist es, metallische Oberflächen, die häufig nicht eben sind, sondern starke Erhöhungen und Vertiefungen aufweisen, mit einem glatten, also sehr feinkristallinen, sehr dichten und gleichmäßigen Niederschlag eines andern Metalles zu versehen, der an allen Stellen dieselbe Dicke haben soll.

Die metallischen Oberflächen, die elektrolytisch überzogen werden sollen, bedürfen einer sorgfältigen Reinigung — von der Galvanotechnik auch Dekapieren genannt — da nur auf absolut reinen Metallflächen sich eine gleichmäßige Abscheidung erzielen läßt. Zu diesem Zwecke unterzieht man sie einer mechanischen Reinigung, indem man ebene Oberflächen mit der Drahtbürste sorgfältig abbürstet, unebene Oberflächen mit dem Sandstrahlgebläse behandelt. Kleinere Massenartikel werden unter Zugabe von Sand oder Schmirgel in rotierende Scheuertrommeln gebracht, bei deren Umdrehung sie sich blank scheuern. Man kann auf

---

[1]) Galvanotechnische Literatur: Pfanhauser, Die elektrolytischen Metallniederschläge, 5. Aufl., bei J. Springer (Berlin 1910); Schlötter, Galvanostegie, 2 Bde., bei W. Knapp (Halle a. S. 1910—1911).

diese Weise auch die Gegenstände polieren, wenn man an Stelle von Sand ein Poliermittel in die Trommel bringt.

Die gereinigten Oberflächen müssen in vielen Fällen noch vor der Galvanisation poliert werden, wobei als Poliermittel hauptsächlich Pariser Rot (Eisenoxyd) oder Wiener Kalk (gebrannter reiner Dolomit), die mit Oel gemischt sind, angewandt werden.

Dem Reinigen und Polieren muß in allen Fällen ein Entfetten der Oberfläche folgen. Zu diesem Zweck taucht man die Gegenstände in heiße, etwa zehnprozentige Kali- oder Natronlauge, wodurch das Fett verseift wird, so daß es nach dem Abspülen der Lauge durch Bürsten sich leicht entfernen läßt. Solche Metalle, die durch Alkali angegriffen werden, entfettet man durch Behandeln mit fettlösenden Mitteln, wie z. B. Benzin oder Aether. Neuerdings benutzt man auch die elektrolytische Entfettung, bei der die zu entfettenden Gegenstände als Kathode in einer Alkalisalzlösung der Wirkung des Stromes ausgesetzt werden. Das kathodisch gebildete Alkali löst das Fett, ein Vorgang, der durch den gleichzeitig entwickelten Wasserstoff mechanisch unterstützt wird. Waren aus Kupfer und seinen Legierungen wie Messing, Bronze, Neusilber werden durch Eintauchen in Lösungen, die neben Salpetersäure Salzsäure, Schwefelsäure und etwas Glanzruß enthalten, für die Elektrolyse vorbereitet („Gelbbrennen"). Die gereinigten und entfetteten Gegenstände müssen, damit sie gleichmäßige Niederschläge ergeben, vollkommen blank sein und an allen Stellen von Wasser gleichmäßig benetzt werden.

Sollen die gereinigten und entfetteten Waren mit einem Metallüberzug versehen werden, so ist es im Interesse der Haltbarkeit notwendig, daß der Niederschlag fest haftet. Festhaftende Niederschläge werden, wie es scheint, nur dann erzielt, wenn das Grundmetall sich mit dem Ueberzugsmetall legiert. Legieren sich die beiden Metalle, die man aufeinander bringen will, nicht miteinander, so daß der direkt abgeschiedene Niederschlag nicht gut haftet, so scheidet man auf dem Grundmetall zunächst eine dünne Zwischenschicht eines dritten Metalles ab, das sowohl mit dem Grundmetall, wie mit dem Ueberzugsmetall Legierungen bildet. So haftet Silber nicht auf Eisen und Nickel nicht auf Zink, man kann jedoch gut haftende Niederschläge bekommen, wenn man zunächst das Eisen bzw. Zink verkupfert und dann Silber bzw. Nickel abscheidet. Auch die Erzeugung einer Zwischenschicht aus Quecksilber („Verquickung") wird zu diesem Zweck bei der Versilberung von Kupfer und seinen Legierungen angewandt, vor allem von Neusilber. Dabei verquickt man die Waren nicht elektrolytisch, sondern durch einfaches Eintauchen in eine zyankalische Quecksilberlösung. Dieses „Galvanisieren durch Eintauchen", das auch in manchen anderen Fällen benutzt wird, beruht darauf, daß Metalle mit edlerem Potential durch solche mit unedlerem Potential aus ihren Lösungen ausgefällt werden.

Von maßgebendem Einfluß auf die Form elektrolytisch niedergeschlagener Metalle ist die Art des benutzten Elektrolyten. Hier gilt die allgemeine Regel, daß aus den Lösungen der einfachen Metallsalze die Metalle in gröberen Kristallen abgeschieden werden, als aus den

Lösungen der Komplexsalze, und daß man ferner auch aus den Lösungen einfacher Salze der Metalle auch feinkristalline Niederschläge erhalten kann durch Zusatz gewisser Kolloide[1]). Ein Beispiel für diese Kolloidwirkung ist der Zusatz von Gelatine bei der Bleiraffination nach *Betts* (vgl. S. 155). Man wird daher in der Galvanotechnik, da es darauf ankommt, möglichst glatte Niederschläge zu erzeugen, im allgemeinen als Elektrolyten die Lösungen der komplexen Metallsalze vorziehen.

Hierzu zwingt noch ein anderer Grund. Da es sich bei galvanotechnischen Arbeiten sehr häufig darum handelt, unebene Oberflächen elektrolytisch zu überziehen, so ist die Gefahr der Bildung von Niederschlägen von ungleicher Dicke sehr groß, da erfahrungsgemäß bei der Elektrolyse an Spitzen und Kanten und an solchen Stellen der Kathode, die der Anode näher liegen, mehr Metall niedergeschlagen wird, als an den übrigen Stellen. Man kann diese Wirkung, soweit die äußeren Kanten der Kathode in Betracht kommen, dadurch ausgleichen, daß man sog. „Stromlinienschirme" in das Bad einbaut, das sind Rahmen z. B. aus Glas, die die äußeren Kanten der Kathode davor schützen, daß an ihnen die Stromdichte höher ist, als sonstwo auf der Kathode. Ein allgemein angewandtes Mittel ist jedoch die Verwendung solcher Elektrolyte, aus denen das Metall sich mit hoher chemischer Polarisation abscheidet, und das sind, wie wir früher sahen (vgl. S. 111) die Lösungen der Komplexsalze und speziell jene der komplexen Zyanide. Die letzteren werden deshalb auch mit Vorliebe zur Herstellung der galvanotechnischen Bäder verwendet.

Die Bäderbottiche der Galvanotechnik bestehen aus Steinzeug oder aus mit Blei verkleidetem Holz. Als Anoden dienen Metallbleche aus dem niederzuschlagenden Metall, die an Kupferstangen aufgehängt sind und von denen in der Regel die in gleicher Weise als Kathoden aufgehängten zu galvanisierenden Waren an beiden Seiten umschlossen sind. Da die Badspannung bei der Galvanotechnik wenige Volt nicht überschreitet und ein Hintereinanderschalten mehrerer Bäder aus praktischen Gründen nicht zweckmäßig ist, so werden besondere Dynamomaschinen, die Ströme großer Stärke bei niedriger Spannung liefern, für die Zwecke der Galvanotechnik gebaut.

Verzinkung: Die elektrolytische Verzinkung von Eisen beginnt neuerdings neben der Feuerverzinkung in immer steigendem Umfange ausgeübt zu werden, so daß nach *Pfanhauser* im Jahre 1914 bereits etwa 300 000 Ampère in Deutschland und Oesterreich in der Verzinkung arbeiteten und in diesen Ländern etwa 15 Proz. der Gesamtproduktion an verzinkten Drähten elektrolytisch hergestellt wurde. Dabei wird die Verzinkung so bemessen, daß 100—200 g Zink pro 1 qm abgeschieden werden, wodurch Rostsicherheit der verzinkten Objekte erreicht wird. Man benutzt als Elektrolyten schwach saure Sulfatlösungen, deren Zusammensetzung z. B. nach *Pfanhauser* ist: 1 Liter Wasser, 150 g Zinksulfat, 50 g Ammonsulfat, 10 g Borsäure. Man arbeitet bei Stromdichten von 0,005 — 0,02

---

[1]) Diesbezügl. Literatur (323—332).

Amp/qcm und Zimmertemperatur oder auch bei 40—50° und höherer Stromdichte.

Vernickelung: Von sämtlichen galvanostegischen Prozessen hat die elektrolytische Vernickelung den größten Umfang angenommen, einmal wegen der Widerstandsfähigkeit des Nickels gegen die Einflüsse der Atmosphäre, und zweitens wegen des schönen Aussehens vernickelter Gegenstände. Es werden deshalb sowohl Luxus- wie Gebrauchsgegenstände der verschiedensten Art elektrolytisch vernickelt.

Eine gewisse Schwierigkeit der Nickelabscheidung durch Elektrolyse bot anfangs das Abblättern des Niederschlages, das durch einen geringen Eisengehalt der Nickelanode und des Elektrolyten und durch zu starke Ansäuerung des letzteren befördert wird. Man muß also mit möglichst eisenfreien Materialien arbeiten und starke Ansäuerung des Elektrolyten vermeiden. Dagegen ist eine schwache Ansäuerung deswegen erwünscht, weil an der Kathode stets neben Nickel auch Wasserstoff entladen wird. Man muß daher dem Bade Wasserstoffionen zuführen, damit die Lösung an der Kathode nicht alkalisch wird. Dies geschieht z. B. durch Zusatz von Borsäure. Als Nickelsalz verwendet man gern Nickelsulfat oder Nickelammonsulfat, die Bäder erhalten für dünne Vernickelungen, die man bei Zimmertemperatur ausführen kann, ca. 50 g Nickelsulfat bzw. 75 g Nickelammonsulfat und 20—30 g Borsäure pro Liter, während dicke Vernickelungen zweckmäßig bei 70—80° in Lösungen ausgeführt werden, die 150—350 g Nickelsulfat und 180 g Natriumsulfat p. Liter enthalten. Bei Zimmertemperatur arbeitet man mit Stromdichten von etwa 0,005 Amp/qcm, bei 70—80° und hoher Nickelkonzentration mit solchen bis zu 0,08 Amp/qcm. (Literatur über Nickelabscheidung und über das Abblättern des Elektrolytnickels 333—337.)

Verkupferung: Die galvanische Verkupferung steht ihrem Umfange nach unter den galvanotechnischen Prozessen an dritter Stelle. Man benutzt ganz allgemein zyankalische Bäder. Da Kuprisalz beim Mischen mit Zyankaliumlösung im Sinne der Gleichung

$$2\,CuSO_4 + 4\,KCN \rightarrow Cu_2(CN)_2 + (CN)_2 + 2\,K_2SO_4$$

Zyangas entwickelt, muß man, um das Kuprisalz zu reduzieren und so die Zyanbildung zu vermeiden, ein Reduktionsmittel zufügen, als welches in der Regel Natriumsulfit dient. Außerdem erfolgt ein Zusatz von Soda, um das Bad schwach alkalisch zu halten. Demgemäß empfiehlt *Pfanhauser* für die Verkupferung ein Bad, das auf 1 Liter Wasser enthält 20 g Zyankalium, 20 g Kupriazetat, 20 g Natriumbisulfit, 20 g Soda. Ein derartiges Bad, in dem das Kupfer als Kuprosalz vorliegt, liefert bei einer Stromdichte von 0,003 Amp/qcm glatte Kupferniederschläge unter gleichzeitiger Wasserstoffentwicklung an der Kathode.

Vermessingung und Verbronzierung: Die galvanische Vermessingung, die ebenso wie die Verkupferung häufig als Zwischenoperation verwendet wird, um die Abscheidung festhaftender Niederschläge eines Metalles auf einem zweiten zu ermöglichen, geschieht aus einer Lösung, die Kaliumzinkzyanid und Kaliumkuprozyanid enthält.

Aus einer solchen scheidet sich, unter Innehaltung bestimmter Versuchsbedingungen, ein glatter Messingniederschlag ab. Bezüglich der Einzelheiten dieses Prozesses sei auf die Literatur verwiesen (338—340). Auch zur elektrolytischen Abscheidung der Bronze bedient man sich der Komplexsalzlösungen; ein Bad, das Kupfer- und Zinnoxalat enthält, die durch Zusatz von Ammoniumoxalat in Lösung gehalten werden, gibt bei Stromdichten zwischen 0,002—0,02 Amp/qcm schön glänzende und glatte Bronze (341, 342). Einige Bronzebäder anderer Zusammensetzung geben *W. T. Treadwell* und *Beckh* (343), sowie *Mathers* und *Sowder* an (347).

Versilberung: Die Versilberung durch Elektrolyse wird in größtem Umfange ausgeübt in der Luxuswarenindustrie. Gegenstände aus Messing, Bronce, Kupfer, Neusilber und alle kupferhaltigen Metallegierungen können direkt versilbert werden. Eisen, Stahl und Nickel müssen zuvor verkupfert oder vermessingt werden. Will man dicke Silberniederschläge erzeugen, so empfiehlt es sich, die Oberfläche vorher zu verquicken. Als Silberbad hat sich eine Lösung bewährt, die 0,2 Mol Zyansilber und 0,4 Mol Zyankalium im Liter enthält. Aus einer solchen Lösung versilbert man unter Benutzung von Feinsilberanoden bei Stromdichten von 0,001—0,003 Amp/qcm (344).

Vergoldung: Die alte Feuervergoldung ist in der Neuzeit durch die elektrolytische Vergoldung vollkommen verdrängt. Auch hier bedient man sich zur Herstellung der Lösung des komplexen Zyanides, von dem bei der bei Zimmertemperatur vorgenommenen „Kaltvergoldung" soviel gelöst wird, daß die Lösung 3,5 g Gold pro Liter enthält, während bei der bei 70° vorgenommenen „Heißvergoldung" 1 g Gold p. Liter genügt. Die Anoden bestehen aus Feingold, nur bei Vergoldung sehr großer Gegenstände werden unangreifbare Anoden benutzt, man arbeitet mit Stromdichten von 0,001—0,0015 Amp/qcm.

b) Galvanoplastik.

Ueberzugsgalvanoplastik: Eine eigentlich noch der Galvanostegie angehörende Arbeitsweise ist die Ueberzugsgalvanoplastik, die dazu dient, um nichtmetallische Gegenstände, wie z. B. Gipsfiguren, Terrakottavasen, natürliche Blumen, Kinderschuhe usw. galvanisch mit Metall zu überziehen. Die Objekte werden mit Wachs getränkt, mit Guttaperchalack lackiert und dann durch Einreiben bzw. Einstauben mit Graphitpulver leitend gemacht, so daß an ihrer Oberfläche der Metallniederschlag erzeugt werden kann.

Kupfergalvanoplastik: In früherer Zeit wurden Galvanos ausschließlich aus Kupfer angefertigt. Zu diesem Zweck stellt man von dem zu reproduzierenden Original ein Negativ aus Wachs, Guttapercha oder Gips her, dessen Oberfläche durch Graphitieren leitend gemacht wird. Für die Drucktechnik kann man die Originale auch dadurch abformen, daß man sie unter hohem Druck in Weichblei abdrückt.

Die abgeformten und leitend gemachten Negative werden rings um die Kanten mit einem Kupferdraht umspannt und in das Bad als Kathoden eingehängt, während als Anoden Bleche aus reinem Kupfer verwandt

werden, die, um den Anodenschlamm von der Lösung fernzuhalten, in ein Gewebe eingehüllt sind. Bei der gewöhnlichen Galvanoplastik arbeitet man mit ruhendem Elektrolyten, der ca. 21 Proz. Kupfersulfat und ca. 3 Proz. freie Schwefelsäure enthält, und wendet Stromdichten bis zu 0,015 Amp./qcm an. Bei der sog. „Schnellgalvanoplastik" benutzt man Lösungen mit ca. 300 g Kupfersulfat und ca. 3—5 g Schwefelsäure im Liter. Der 26—28° warme Elektrolyt wird lebhaft bewegt durch Einblasen von Luft, das wohl auch dazu dient, etwaig gebildetes Kuprosalz zu oxydieren, und die Stromdichte wird bis zu 0,08 Amp./qcm gesteigert. Man elektrolysiert so lange, bis der Niederschlag eine Dicke von 0,15—0,25 mm erreicht hat. Hierzu sind bei der gewöhnlichen Galvanoplastik etwa 10 Stunden erforderlich, während bei der Schnellgalvanoplastik die Zeit bis auf eine Stunde abgekürzt werden kann. Nun werden die Niederschläge von der Form abgehoben und, sofern sie zu Druckzwecken dienen sollen, auf der Hinterseite verzinnt und mit einer Bleizinnlegierung hintergossen.

Eisen- und Nickelgalvanoplastik: Handelt es sich in der graphischen Technik darum, Galvanos für den Druck herzustellen, die bei großer Genauigkeit der Zeichnung große Auflagen ermöglichen, so genügt die Härte des Kupfergalvanos für diesen Zweck nicht. Man erzeugt in solchen Fällen die Galvanos aus Eisen oder Nickel, indem man sich als Kathoden der oben schon erwähnten Bleiformen bedient. Auch kann man so verfahren, daß man, wenn Wachsformen vorliegen, diese zunächst dünn vernickelt und darauf den Niederschlag galvanoplastisch mit Kupfer verstärkt. Derartige Galvanos, die man „Nickelstahlgalvanos" nennt, halten Druckauflagen von 1 Million ohne Weiteres aus.

Will man Gravierungen aus Kupfer oder Stahl reproduzieren, so überzieht man das Original mit einer Trennschicht aus Schwefelnickel, Schwefelkupfer oder auch aus Jodsilber und schlägt dann das Eisen oder das Nickel nieder. Auf diese Weise erhält man sehr harte Negative, die alle Feinheiten des Originals wiedergeben.

Die galvanoplastische Herstellung nahtloser Kupferrohre: Eine umfangreiche Anwendung findet die Kupfergalvanoplastik in der Herstellung nahtloser Kupferrohre nach den Verfahren von *Elmore* und *Cowper-Cowles*. Bei dem Verfahren von *Elmore* werden die Kupferniederschläge während der elektrolytischen Abscheidung mechanisch bearbeitet. Als Kathodenunterlagen dienen zylindrische, horizontal gelagerte Walzen, die für dünne Rohre aus Messing, für Rohre von stärkerem Querschnitt aus verkupfertem Gußeisen bestehen und um ihre Achse rotieren. Der Strom wird ihnen durch Schleifkontakte (Fig. 38) zugeführt.

Die rotierenden Kathoden K sind in langgestreckte Bäderbottiche so eingebaut, daß sie mit ihrer oberen Hälfte aus dem Bade herausragen, während die untere Hälfte von der in Halbkreisform angeordneten Anode A konzentrisch umschlossen wird. Die Kathode wird auf der Oberseite mit Hilfe eines Achates B, der unter Druck in der Längsrichtung auf der Elektrode hin- und hergeführt wird, geglättet. Durch

die hierdurch bewirkte Verfilzung der Kupferkristalle wird die Härte des abgeschiedenen Metalles etwa die dreifache des gewöhnlichen Elektrolytkupfers. Ist die Kupferschicht dick genug, so zieht man den Niederschlag von der Unterlage ab, und kann dann, infolge der ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften des Kupferniederschlages, die Rohre zu sehr dünnen Querschnitten ziehen.

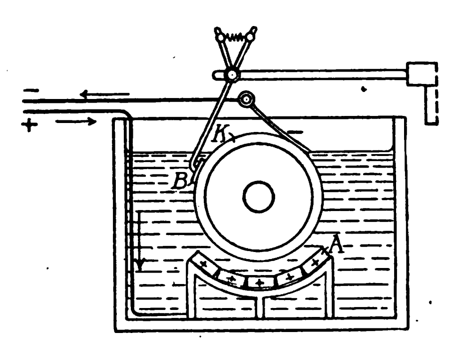


Fig. 38

Bei dem Verfahren von *Cowper-Cowles* sind die zylindrischen Kathoden vertikal und so im Bade angeordnet, daß sie ganz in den Elektrolyten eintauchen; der Niederschlag wird bei einer außerordentlich hohen Umdrehungsgeschwindigkeit der Kathodenwalzen abgeschieden. Auch hierdurch soll eine besondere mechanische Festigkeit des Kathodenkupfers erreicht werden.

4. Die Prinzipien der Elektroanalyse[1]).

In der Elektroanalyse liegt die Aufgabe vor, die Metalle aus ihren Lösungen in wägbarer Form auf Elektroden so vollständig abzuscheiden, daß die Wägung des Niederschlages die quantitative Bestimmung bzw. Trennung der Metalle voneinander mit dem in der Analyse üblichen Grade von Genauigkeit erlaubt.

Handelt es sich zunächst darum, nur ein Metall aus seiner Lösung quantitativ abzuscheiden, so spielt hierbei die Möglichkeit und der Umfang der gleichzeitigen kathodischen Wasserstoffentwicklung eine ausschlaggebende Rolle. Erinnern wir uns der Betrachtungen, die wir über die gleichzeitige Entladung von Metall- und Wasserstoffionen früher angestellt haben, so wird in solchen Fällen (Fall II Seite 114), in denen, wie bei den unedlen Metallen vom Mangan bis zu den Alkalimetallen, die Wasserstoffentwicklung leichter erfolgt als die Metallabscheidung und

1) Die Einzelheiten der elektroanalytischen Bestimmung und Trennung der Metalle findet man in den Lehrbüchern der Elektroanalyse, z. B. Classen, Quantitative Analyse durch Elektrolyse, 6. Aufl. (1920) Berlin bei Springer; W. D. Treadwell, Elektroanalytische Methoden (Berlin 1915), bei Gebrüder Bornträger, vgl. auch Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, II. Aufl. Seite 391—417 (1915).

die letztere bei wesentlich unedleren Potentialen verläuft als die erstere, eine quantitative Abscheidung der Metalle nicht möglich sein.

Dagegen wird dieselbe sich leicht bewerkstelligen lassen bei den Metallen, die edler als der Wasserstoff sind (Fall I Seite 114), so daß auch aus ihren angesäuerten Lösungen die Metallabscheidung leichter erfolgt als die Wasserstoffentwicklung. Aus diesem Grunde werden die edlen Metalle, wie Silber, Quecksilber, Kupfer, Wismut und Antimon mit Vorliebe elektroanalytisch bestimmt. Auch bei diesen wird sich die Wasserstoffentwicklung im Verlauf der Elektrolyse in immer steigendem Umfange der Metallabscheidung beigesellen, was jedoch nicht hindert, daß das Metall praktisch quantitativ abgeschieden wird.

In den Fällen, in denen das Gleichgewichtspotential eines Metalles demjenigen naheliegt, das notwendig ist, um die Wasserstoffentwicklung an dem betreffenden Metall einzuleiten (Fall III Seite 114), wird es von den besonderen, in jedem einzelnen Falle zu prüfenden Verhältnissen abhängen, ob die quantitative Abscheidung des Metalles sich durchführen läßt. Diese wird dann möglich sein, wenn die Wasserstoffentwicklung an dem betreffenden Metalle eine hohe Ueberspannung aufweist. Dies ist z. B. der Fall beim Kadmium in angesäuerter Sulfatlösung und beim Blei in angesäuerter Nitratlösung, während die Eisenmetalle sich aus ihren Sulfatlösungen nicht quantitativ abscheiden lassen. Auch die Abscheidung des Zinks gelingt nur schwierig aus Sulfatlösung (348). Man kann jedoch dann, wenn die vollständige Abscheidung der Metalle aus den Lösungen ihrer einfachen Salze nicht mehr möglich ist, dieselbe aus den Lösungen ihrer Komplexsalze erzielen. So kann man z. B. das Zink aus der alkalischen Lösung des Hydroxydes, die das Alkalizinkat enthält, und das Nickel aus den Lösungen, die durch Behandeln des Nickelhydroxydes mit Ammoniak entstehen und das komplexe Tetrammin-nickelo-Kation $(Ni(NH_3)_4)^{\cdot\cdot}$ enthalten, bestimmen. Die Ueberführung der Ionen der Metalle in die der Komplexe hat dabei den Zweck, die Wasserstoffionenkonzentration des Elektrolyten stark zu vermindern, so daß die Wasserstoffentwicklung soweit reduziert wird, daß nun eine quantitative Abscheidung des Metalles möglich ist.

Sind zwei oder mehr Metalle nebeneinander in einer Lösung zugegen und will man sie elektroanalytisch voneinander trennen, so ist dies quantitativ möglich, wenn die Abscheidungspotentiale der beiden Metalle so weit voneinander entfernt sind, daß das erste Metall bis auf analytisch nachweisbare Spuren niedergeschlagen wird, ohne daß wägbare Spuren des zweiten Metalles mitabgeschieden werden. Man kann so, in derselben Lösung, zwei Metalle nacheinander elektrolytisch fällen, wenn man dafür sorgt, daß das Kathodenpotential, das zur Abscheidung der letzten analytisch nachweisbaren Spuren des ersten Metalles notwendig ist, nicht überschritten und dadurch die Mitabscheidung des zweiten Metalles vermieden wird. Einen einfachen Weg, um dieses Ziel zu erreichen, bietet die Benutzung von Stromquellen bestimmter Spannung. So kann man Silber von Kupfer oder Blei dadurch trennen, daß man in heißer schwefelsaurer Lösung zunächst mit der Spannung eines

Edisonsammlers (1,23 Volt) die Elektrolyse betreibt, wobei das Silber quantitativ gefällt wird, und nachher bei erhöhter Spannung das zweite Metall abscheidet. Kupfer und Kadmium lassen sich, ebenfalls in schwefelsaurer Lösung, dadurch voneinander trennen, daß man die Elektrolyse zunächst mit der Spannung eines Bleisammlers (2 Volt) bis zur vollständigen Abscheidung des Kupfers durchführt und dann das Kadmium bei höherer Spannung niederschlägt. Liegen bei der Trennung zweier Metalle die Verhältnisse nicht so einfach, daß gerade die Spannungen der obigen Stromquellen genügen, um die Trennung zu bewerkstelligen, so kann man mit einer Stromquelle beliebiger Spannung unter Einschaltung eines Regulierwiderstandes in den Stromkreis arbeiten. Man mißt dann während der Elektrolyse das Kathodenpotential und reguliert den Strom so, daß nur das eine Metall niedergeschlagen wird.

Als Kathode für die Ausführung elektroanalytischer Bestimmungen benutzt man jetzt vorwiegend die von *Cl. Winkler* eingeführten Drahtnetzelektroden aus Platin, die zylindrische Form besitzen, während als Anode eine Spirale aus starkem Platindraht dient, die innerhalb des Kathodenzylinders zentral angeordnet ist. Als Elektrolysierzellen nimmt man dünnwandige Glasbecher, deren Durchmesser nur wenig größer ist als der der Kathode. Die gesamte Anordnung für die Elektroanalyse, die auch eine Erwärmung des Elektrolyten ermöglichen muß, ist in Fig. 39 skizziert.

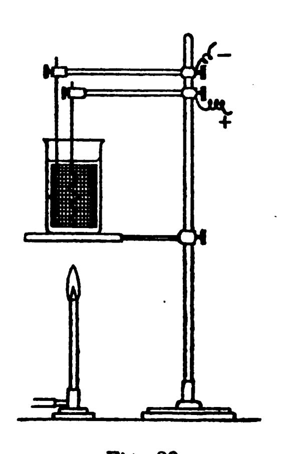


Fig. 39

Eine wesentliche Verkürzung der Elektrolysendauer, die bei Benutzung ruhender Lösung in der Regel einige Stunden für eine Bestimmung beträgt, kann man durch Anwendung eines bewegten Elektrolyten erzielen. Bei der sog. „Schnellelektrolyse" wird der Elektrolyt durch einen mit Motorantrieb versehenen Rührer lebhaft gerührt, dabei bestehen beide Elektroden aus Drahtnetzzylindern, die konzentrisch ineinander angeordnet sind. Die Schnellelektrolyse bedeutet für solche Laboratorien, in denen häufig elektrolytische Metallbestimmungen zu

machen sind, eine wesentliche Zeitersparnis, da sie z. B. bei der Kupferbestimmung ermöglicht, die Elektrolysendauer auf etwa 10 Minuten zu reduzieren.

In einigen Fällen, in denen die Metalle durch kathodische Fällung sich nicht quantitativ bestimmen lassen, kann man sie an der Anode als Oxyde in haftender Form niederschlagen und so zur Wägung bringen. Das Mangan, das sich kathodisch nicht vollständig abscheiden läßt, bildet an der Anode in der schwachsauren oder auch neutralen Sulfatlösung Mangandioxyd. Die Bildung des Oxydes beruht darauf, daß nach der Gleichung

$$Mn^{\cdot\cdot} + 2 \oplus \longrightarrow Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

durch anodische Oxydation primär das Sulfat des vierwertigen Mangans gebildet wird, das sofort hydrolytisch zerfällt und nach

$$Mn(SO_4)_2 + 4H_2O \rightleftarrows Mn(OH)_4 + 2H_2SO_4 \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O + 2H_2SO_4$$

Mangandioxyd liefert, welches sich auf der Anode niederschlägt. Auch das Blei bestimmt man gern in stark salpetersaurer Lösung durch anodische Abscheidung als Bleidioxyd. Da die Oxydniederschläge auf Drahtnetzelektroden nicht gut haften, empfiehlt es sich, zu ihrer Bestimmung die von *Classen* vorgeschlagene und früher allgemein verwendete Elektrodenanordnung zu benutzen. Bei dieser wird die Elektrolyse in einer innen mattierten Platinschale vorgenommen, die gleichzeitig als die eine Elektrode fungiert, während als zweite Elektrode eine kreisrunde mit Stromzuführung versehene Platinscheibe dient. In der mattierten Schale, die hier als Anode geschaltet werden muß, scheiden sich die Dioxyde gut haftend ab.

KAPITEL VII.

Die Elektrolyse der Alkalichloridlösungen.

1. Allgemeines.

Elektrolysiert man eine neutrale Kochsalzlösung an platinierten Platinelektroden, so besteht die Möglichkeit, da neben $Na^{\cdot}$ und Cl' die Ionen des Wassers $H^{\cdot}$ und OH' in der Lösung zugegen sind, daß an der Anode OH' neben Cl', an der Kathode $H^{\cdot}$ neben $Na^{\cdot}$ entladen wird. Welche Ionen tatsächlich entladen werden, hängt von den Potentialen ab, die für die Entladung der Ionen erforderlich sind. Nach Tabelle IX (S. 37) liegt das Normalpotential des Natriums bei $\varepsilon_h = -2{,}71$ Volt, das des Wasserstoffes bei $\varepsilon_h = \pm 0{,}000$ Volt. Das Potential des Wasserstoffes gegen eine neutrale Lösung liegt bei $\varepsilon_h = -0{,}415$ Volt (vgl. S. 43). Wird in einer neutralen Kochsalzlösung an der Kathode dieses Potential überschritten, so werden Wasserstoffionen entladen. Sollen gleichzeitig Natriumionen entladen werden, so muß, rein theoretisch, die Konzentration der Natriumionen in der Lösung soweit gesteigert werden, daß das Potential des Natriums gegen die Lösung ebenfalls gleich $\varepsilon_h = -0{,}415$ Volt ist. Bezeichnen wir die hierfür erforderliche Konzentration der Natriumionen mit x, so liefert uns x die Beziehung (vgl. S. 37)

$$-0{,}415 = -2{,}71 + 0{,}058 \log x$$
$$x = 3 \cdot 10^{39}.$$

Es ist also in einer wässerigen Lösung von Kochsalz an einer Platinkathode die Entladung von Natriumionen ausgeschlossen, sondern es findet ausschließlich Wasserstoffentwicklung statt.

Das Gleichgewichtspotential des Sauerstoffes gegenüber einer neutralen Lösung berechnet sich zu $\varepsilon_h = +0{,}82$ Volt, das Normalpotential des Chlors beträgt $\varepsilon_h = +1{,}36$ Volt. Nach der Lage der Gleichgewichtspotentiale sollte in einer neutralen Kochsalzlösung anodisch ausschließlich Sauerstoff entwickelt werden. Da jedoch am frisch platinierten Platin das Chlor ohne, der Sauerstoff hingegen mit erheblicher Ueberspannung entwickelt wird, so wird hier gewöhnlich ausschließlich Chlorentwicklung stattfinden. An glatten Platinelektroden hingegen wird, da an ihnen auch das Chlor eine Ueberspannung zeigt, sich mitunter der Chlorentwicklung in geringem Umfange eine Sauerstoffentwicklung beigesellen können.

Es wird daher bei der Elektrolyse einer neutralen Kochsalzlösung an Platinelektroden an der Kathode nur Wasserstoffentwicklung, an der Anode vorwiegend Chlorentwicklung eintreten. Da an der Kathode nach

$$2\,H^{\cdot} + 2\,OH' + 2\,\ominus \rightarrow H_2 + 2\,OH'$$

freie Hydroxylionen auftreten, so setzen sich diese mit den Natriumionen ins Gleichgewicht und bilden Natronlauge. Will man die Produkte der Elektrolyse, an der Anode das Chlor, an der Kathode Wasserstoff und Alkali, als solche gewinnen, so muß man Kathoden- und Anodenraum so anordnen, daß Chlor und Alkali nicht miteinander in Reaktion treten können, z. B. indem man sie durch ein Diaphragma voneinander trennt. Geschieht dies nicht, so entsteht durch die Wechselwirkung von Chlor und Alkali Hypochlorit bzw. Chlorat. Mit der elektrolytischen Gewinnung der Letzteren wollen wir uns zunächst beschäftigen.

2. Die Darstellung von Hypochlorit und Chlorat.

a) Die Theorie der Hypochloritbildung.

Leitet man Chlor in Natronlauge ein, so wird Hypochlorit gebildet, indem sich folgende Gleichgewichte einstellen

$$Cl_2 + OH' \rightleftarrows HOCl + Cl' \qquad (1)$$

$$HOCl + OH' \rightleftarrows ClO' + H_2O. \qquad (2)$$

Es entsteht zunächst unterchlorige Säure, die sich mit überschüssigen Hydroxylionen zu Hypochloritionen umsetzt. Drücken wir den Gesamtvorgang in einer chemischen Gleichung aus, so erhalten wir:

$$Cl_2 + 2\,NaOH = NaCl + NaClO + H_2O. \qquad (3)$$

Da die unterchlorige Säure eine schwache Säure ist, ist ihr Natriumsalz in gewissem Umfange hydrolytisch gespalten, was oben dadurch ausgedrückt ist, daß der Vorgang (2) als Gleichgewichtsreaktion geschrieben ist. Hierfür können wir auch, wenn wir nicht die Ionen sondern die Moleküle der an der Hydrolyse beteiligten Stoffe in die Reaktionsgleichung einführen, schreiben:

$$NaClO + H_2O \rightleftarrows HClO + NaOH. \qquad (4)$$

Das Gesamtergebnis, welches wir erhalten, wenn wir Chlor in Natronlauge einleiten, und wenn dabei die angewandten Mengen von Chlor und Alkali einander äquivalent sind, besteht also darin, daß das Chlor zur Hälfte bei der Reaktion in Kochsalz übergeht und zur anderen Hälfte in Natriumhypochlorit. Da das Natriumhypochlorit der Hydrolyse unterliegt, so enthält die Lösung immer noch eine geringe Konzentration an freier unterchloriger Säure.

Das in der Lösung befindliche Kochsalz und auch das Natriumhypochlorit sind Salze einer starken Basis und als solche stark dissoziiert, während die durch die Hydrolyse in Freiheit gesetzte unterchlorige Säure, die eine schwache Säure ist, nur in geringem Umfange in ihre Ionen zerfallen ist. Das Ergebnis ist also, daß in einer Lösung, in der Chlor und Natronlauge sich in dem in Gleichung (3) angegebenen Mengen-

verhältnis miteinander umgesetzt haben, neben einer hohen Konzentration der fast nur aus dem Natriumhypochlorit stammenden Cl O′ - Ionen eine kleine Menge der nur schwach dissoziierten freien unterchlorigen Säure zugegen ist.

Mit der Bildung des Hypochlorites sind jedoch die Reaktionen in der Lösung noch nicht abgeschlossen. Bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur und etwas schneller beim Erwärmen bildet sich in der Lösung Natriumchlorat. Es ist von *Foerster* und *Jorre* (349, 450) festgestellt, daß der Verlauf der Chloratbildung der Gleichung

$$2\,HClO + NaClO \rightarrow NaClO_3 + 2\,HCl \qquad (5)$$

bzw. $$2\,HClO + ClO' \rightarrow ClO_3' + 2\,H^{\cdot} + 2\,Cl' \qquad (6)$$

entspricht. Es kommt also die Chloratbildung zustande durch die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf die Anionen ihres Natriumsalzes.[1]) Die Geschwindigkeit der Entstehung des Chlorates hängt ab von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer und von der Temperatur. Bei höherer Temperatur wird dieselbe bei sonst gleichen Versuchsbedingungen größer sein als bei Zimmertemperatur, und mit wachsender Konzentration der Reaktionsteilnehmer wird sie ebenfalls größer werden. Stellt man eine Hypochloritlösung in der Weise her, daß man in überschüssige Alkalilauge bei niedriger Temperatur Chlor einleitet und dabei durch vorsichtiges Einleiten des Chlors und Bewegung des Elektrolyten auch lokale Verarmung an Alkali vermeidet, so wird die Chloratbildung praktisch vollständig unterbleiben, da die hierfür erforderliche freie unterchlorige Säure nur in sehr geringer Konzentration zugegen ist. Hingegen wird mit erheblich größerer Geschwindigkeit Chlorat entstehen, wenn durch Einleiten eines Ueberschusses von Chlor in Alkali nach den Gleichungen (1) und (2) freie unterchlorige Säure neben Hypochlorit in größerer Konzentration zugegen ist, oder auch wenn man in einer neutralen Hypochloritlösung durch Zusatz von Salzsäure einen Teil des Hypochlorites in seine freie Säure überführt. In einer neutralen Hypochloritlösung endlich wird Chlorat mit mäßiger Geschwindigkeit gebildet, da in ihr unterchlorige Säure durch die nach Gleichung (5) freiwerdende Salzsäure immer wieder nachgebildet wird.

Erörtern wir auf Grund der Kenntnis des chemischen Verhaltens von Chlor gegen Alkalilauge die Erscheinungen, die bei der Elektrolyse einer neutralen Kochsalzlösung ohne Diaphragma auftreten, so wissen wir aus unseren früheren Betrachtungen, daß an glatten Platinelektroden an der Anode Chlor, an der Kathode Alkali gebildet wird. Da das Chlor im Elektrolyten löslich ist, so werden Chlor und Alkali, die an den Elektroden in äquivalenter Menge auftreten, nachdem sie infolge der Diffusion und infolge der durch die kathodische Wasserstoffentwicklung verursachten Bewegung des Elektrolyten einander erreicht haben, nach Gleichung (3) Chlorid und Hypochlorit bilden. Dabei wird, obwohl Chlor und Alkali in äquivalenten Mengen entstehen, an der Anode das Chlor,

---

[1]) Ueber die intermediäre Bildung von Natriumchlorit ($NaClO_2$) bei der Chloratbildung siehe F. Foerster und P. Dolch (351).

an der Kathode das Alkali im Ueberschuß zugegen sein, und die Folge davon ist, daß in unmittelbarer Umgebung der Anode mehr freie, nach Gleichung (1) gebildete unterchlorige Säure vorhanden ist, als die Gesamtkonzentration des Elektrolyten an Natriumhypochlorit nach Gleichgewicht (4) erwarten läßt.

Es wurde oben (S. 171) der Verlauf des Anodenvorganges bei der Elektrolyse einer Kochsalzlösung am Platin unter der Voraussetzung diskutiert, daß diese an Anionen nur die Chlor- und Hydroxylionen enthält. Diese Voraussetzung trifft nicht mehr zu, nachdem in einer diaphragmenlosen Zelle durch Wechselwirkung von Chlor und Alkali Hypochlorit gebildet ist, indem nunmehr auch die ClO' anodisch entladen werden können. Und zwar besteht die Tatsache, daß an einer Platinanode, die von einer Lösung umgeben ist, die Natriumchlorid und Natriumhypochlorit in äquivalenter Konzentration enthält, die Entladung der ClO'-Ionen bei niedrigerem Potential erfolgt als die der Chlorionen. Die nach

$$ClO' + \oplus \rightarrow ClO$$

entladenen Hypochloritionen sind ebenso, wie z. B. die Anionen der Schwefelsäure, nicht im freien Zustande beständig, sondern reagieren mit dem Wasser. Doch führt diese Reaktion nicht zur freien unterchlorigen Säure, sondern es tritt, wie *Foerster* und *E. Müller* (352) gezeigt haben, ein Zerfall in Chlorsäure, Salzsäure und Sauerstoff nach der Gleichung

$$6\,ClO' + 6\oplus + 3\,H_2O \rightarrow 2\,HClO_3 + 4\,HCl + 3\,O \quad (7)$$

ein.

Da gleichzeitig an der Kathode 6 Molekeln $NaOH$ entstehen, so neutralisieren diese die anodisch gebildete Chlorsäure und Salzsäure zu ihren Natriumsalzen, so daß man für den Gesamtvorgang der anodischen Chloratbildung auch das Schema:

$$6\,ClO' + 6\,OH' + 6\oplus \rightarrow 2\,ClO_3' + 4\,Cl' + 3\,H_2O + 3\,O \quad (8)$$

annehmen kann. Es zerfällt also bei der anodischen Entladung das Hypochlorit in die höhere Oxydationsstufe Chlorat und die niedere Oxydationsstufe Chlorid, während gleichzeitig die den zugeführten Ladungen nach dem *Faraday*'schen Gesetz entsprechende Menge Sauerstoff entwickelt wird.

Bei der Elektrolyse der Kochsalzlösung wird der Vorgang (8) dann eintreten, wenn durch Reaktion (2) die Konzentration der ClO'-Ionen so groß geworden ist, daß ihre Entladung neben der der Chlorionen möglich ist. Hierfür ist aber, da die ersteren leichter entladen werden als die letzteren, auch bei Anwendung einer gesättigten Kochsalzlösung nur eine geringe ClO'-Konzentration erforderlich. Der Umstand jedoch, daß das Chlor und damit auch die freie unterchlorige Säure in unmittelbarer Nähe der Anode sich im Ueberschuß befinden, und das $HClO$ als sehr schwach dissoziierte Säure nur sehr wenig ClO'-Ionen liefert, ermöglicht im übrigen Elektrolyten eine größere Anreicherung an Hypochlorit, als nach Lage seines anodischen Entladungspotentials zu erwarten ist. Mit steigender Hypochloritkonzentration des Elektrolyten werden jedoch immer

mehr ClO' an die Anode gelangen und dort entladen werden, und es werden schließlich ebenso viel ClO'-Ionen nach (3) gebildet werden, als nach (8) entladen werden, d. h. die Hypochloritkonzentration steigt bei weiterer Elektrolyse nicht mehr an, sondern bleibt konstant. Dieser durch eine konstante Hypochloritkonzentration gekennzeichnete stationäre Zustand läßt sich durch folgende Reaktionsgleichungen darstellen:

Um ein Mol Hypochlorit zu bilden, brauchen wir nach Gleichung (3) 2 Mol NaOH und 1 Mol Cl_2; für die nach (8) erforderlichen 6 Mol Hypochlorit also 12 Mol NaOH und 6 Mol Cl_2, die auf elektrochemischem Wege durch Elektrolyse der Kochsalzlösung zu gewinnen sind. Dies geschieht nach

$$12\,Cl' + 12\,OH' + 12 \oplus \longrightarrow 6\,Cl' + 6\,ClO' + 6\,H_2O. \quad (9)$$

Den Gesamtvorgang an der Anode im stationären Zustand erhalten wir durch Addition von Gleichung (8) und (9), also:

$$12\,Cl' + 18\,OH' + 6\,ClO' + 18 \oplus \longrightarrow 2\,ClO_3' + 10\,Cl' + 6\,ClO' + 9\,H_2O + 3\,O$$

$$\text{oder } 2\,Cl' + 18\,OH' + 18 \oplus \longrightarrow 2\,ClO_3' + 9\,H_2O + 3\,O. \quad (10)$$

Aus Gleichung (10) geht hervor, daß nach Erreichen des stationären Zustandes der Elektrolyse von den 18 $\oplus$ immer nur 12 zur Chloratbildung und die weiteren 6 zur Entwicklung gasförmigen Sauerstoffes benutzt werden. Es ist also dann die Stromausbeute an dem aktiven Sauerstoff des Chlorates 66,7 Proz. Mit dieser Stromausbeute wird man durch Elektrolyse einer neutralen Kochsalzlösung an Platinelektroden ohne Diaphragma dauernd Chlorat gewinnen können, nachdem sich der stationäre Zustand eingestellt hat. Voraussetzung hierfür ist, daß weder Hypochlorit noch Chlorat, wenn sie durch Diffusion an die Kathode gelangen, durch den elektrolytisch entwickelten Wasserstoff wieder reduziert werden nach

$$NaClO + H_2 \longrightarrow NaCl + H_2O.$$

Während Chlorat an Platinelektroden nicht reduziert wird, ist dies beim Hypochlorit der Fall, so daß also bei der Elektrolyse einer reinen Kochsalzlösung hierdurch erhebliche Ausbeuteverluste veranlaßt werden. Es war deshalb von großer technischer Wichtigkeit, als von *E. Müller* (352) gefunden wurde, daß die kathodische Reduktion praktisch vollständig verhindert werden kann, wenn man dem Elektrolyten einen Zusatz von 0,1—0,2 Proz. Alkalichromat erteilt. Die Wirkung des Chromates besteht darin, daß sich an der Kathode ein poröses, dicht anliegendes Diaphragma von Chromoxyd bildet, das die Reduktion des Hypochlorites unmöglich macht.

In Fig. 40 ist der Verlauf der Elektrolyse von 220 ccm einer 5,1 n-NaCl-Lösung, die 0,2 g K_2CrO_4 in 100 ccm enthielt, an glatten Platinelektroden bei 12—13° und 2 Ampère Stromstärke [D_A[1]) = 0,067 Amp/qcm] graphisch dargestellt (353, 354).

In der Figur bedeutet die Kurve I die Stromausbeute an aktivem Sauerstoff, die Kurve II die Stromausbeute an gasförmigem Sauerstoff, Kurve III die Konzentration an Hypochlorit-, Kurve IV die an Chlorat-

[1]) D_A = Anodische Stromdichte, D_K = Kathodische Stromdichte.

sauerstoff während der Elektrolyse. Die Stromausbeute an aktivem Sauerstoff sinkt von über 95 Proz. zu Beginn allmählich ab bis zu 66,7 Proz., wo sie konstant wird. Ungefähr gleichzeitig wird, wie man sieht, die Konzentration des Hypochloritsauerstoffes und auch die Stromausbeute an gasförmigem Sauerstoff konstant. Die Konzentration des Chlorates nimmt anfangs nur langsam zu, um dann nach Eintreten der konstanten Stromausbeute an aktivem Sauerstoff und des konstanten Hypochloritgehaltes steil anzusteigen. Es mag hier noch bemerkt werden, daß, sofern eine genügende Chloridkonzentration im Elektrolyten vorhanden ist, eine Mitentladung von Chlorat auch bei starker Anreicherung desselben nicht zu befürchten ist, da *E. Müller* gefunden hat, daß die Zersetzungsspannung des Chlorates höher ist als die des Chlorides (355).

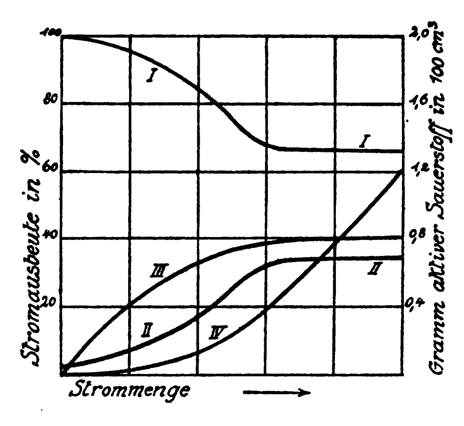


Fig. 40

Will man elektrolytisch eine möglichst konzentrierte Lösung von Hypochlorit darstellen, so hat man dafür zu sorgen, daß die Kurve III des obigen Diagrammes möglichst spät in die Horizontale einläuft. Die Bedingungen hierfür sind folgende:

1. Möglichst hohe Konzentration des Elektrolyten an Kochsalz. Hierdurch wird die Chlorentwicklung erleichtert, so daß die Entladung der Hypochloritionen später eintritt. Eine Erleichterung der Chlorentwicklung, d. h. eine Erniedrigung des hierfür erforderlichen Anodenpotentials, kann man auch erreichen durch Platinierung der Elektroden. Da jedoch die Platinierung zu wenig haltbar ist, kommt sie für technische Zwecke nicht in Betracht.

2. Möglichst niedrige Konzentration von ClO′ an der Anode. Diese wird erreicht durch niedrige Temperatur und hohe Stromdichte.

3. Neutrale Reaktion des Elektrolyten. Durch alkalische Reaktion des Elektrolyten wird die Entladung der Hypochloritionen an der Anode erleichtert, weil dadurch die Gleichgewichte (1) und (2) zu Gunsten der ClO′-Ionen verschoben werden, d. h. es wird in alkalischer Lösung der

stationäre Zustand früher erreicht. Saure Reaktion hingegen begünstigt die rein chemische Chloratbildung nach Gleichung (5) und vermindert dadurch die Hypochloritkonzentration[1]).

b) Die technische Darstellung von Natriumhypochloritlösungen.

Da die Technik die Natriumhypochloritlösungen als Bleichlauge von Textil- und Zellstoffwaren benutzt, so ist die Zahl der Apparate, die für die Herstellung von Bleichlauge vorgeschlagen sind und technisch gebraucht werden, eine große. Es sollen hier jedoch nur die Anordnungen beschrieben werden, die sich in Deutschland im Betriebe bewährt haben. Alle technischen Bleichelektrolyseure sind für Laugendurchfluß konstruiert, indem man entweder so viel Zellen hintereinander schaltet, daß in kontinuierlichem Strom der ersten Zelle die frische Kochsalzlösung zugeführt und aus der letzten Zelle die fertige Bleichlauge abgezogen wird, oder aber man arbeitet periodisch, indem man ein und dieselbe Lauge so lange durch den Apparat hindurch pumpt, bis sie die gewünschte Konzentration erreicht hat. Als Elektrodenmaterial wird Platin oder Kohle bzw. Graphit verwendet. Die Kohleelektroden zeigen gegenüber den Platinelektroden in doppelter Hinsicht Nachteile: einmal sind sie immer porös, was zur Folge hat, daß die Elektrolyse nicht nur an ihrer Oberfläche, sondern auch in den Poren der Elektrode stattfindet. Da die Diffusion des äußeren Elektrolyten in die Poren nur langsam erfolgt, so werden in ihnen die anodisch verbrauchten Chlorionen nur langsam ersetzt, so daß die Lösung an diesen stark verdünnt wird und infolgedessen, bei gleicher Gesamtkonzentration der Lösung an Kochsalz, der stationäre Zustand der Elektrolyse früher eintritt, als bei Verwendung von Platinanoden, so daß an Kohle nur verdünntere Bleichlaugen gewinnbar sind, als am Platin. Ein zweiter Nachteil der Kohleanoden ist der Umstand, daß der entwickelte Sauerstoff dieselben unter Kohlendioxydbildung angreift, so daß man einerseits dem Elektrolyten von Zeit zu Zeit Alkali zusetzen muß, um die Kohlensäure zu neutralisieren und anderseits die Kohleelektroden mit der Zeit aufgezehrt werden und durch neue ersetzt werden müssen. Wenn man trotz dieser offenbaren Nachteile technisch Elektrolyseure mit Kohleanoden verwendet, so geschieht das wegen des hohen Preises der Platinelektroden, — ein Moment, das in der Nachkriegszeit besonders ins Gewicht fällt, — und außerdem sind für viele Zwecke in der Textilindustrie und in Wäschereien nur verdünnte Bleichlaugen erforderlich.

Die bekannteste Type der nur mit Kohleelektroden arbeitenden Bleichelektrolyseure ist von *Haas* und *Oettel* (357) konstruiert und wird von der Firma *Haas & Stahl* in Aue i. S. vertrieben. Der Apparat ist in zwei Vertikalschnitten in der Quer- und Längsrichtung in den Figuren 41 und 42 dargestellt.

---

[1]) Ueber die im Laboratoriumsversuch unter verschiedenen Versuchsbedingungen erreichbaren Hypochloritkonzentrationen berichtet, auf Grund von Versuchen von Prausnitz, Foerster (353); vgl. auch Prausnitz (356).

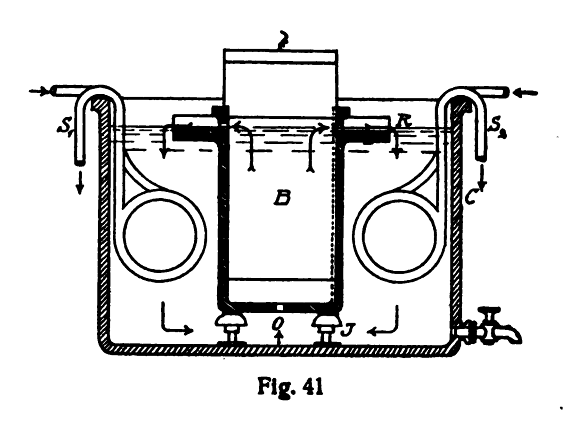


Fig. 41

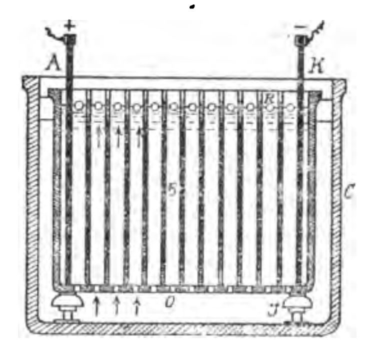


Fig. 42

Der Elektrolysiertrog B besteht aus einem rechteckigen Gefäß aus Steinzeug, dessen beide Längsseiten mit senkrechten Nuten versehen sind, in welche als Mittelleiter-Elektroden Platten aus künstlichem Graphit, der nach dem Verfahren von *Acheson* hergestellt ist, eingeschoben sind. Diese bipolaren Elektroden sind oben und unten mit Glasplatten verlängert, so daß sie den Elektrolysiertrog in einzelne Abteile zerlegen. Die Zuführung des Stromes geschieht durch die beiden Endelektroden A und K, die den Querseiten des Troges dicht anliegen. Der Boden des Gefäßes ist mit einer Anzahl von Oeffnungen O versehen derart, daß auf jedes Abteil eine Bodenöffnung kommt. Ferner besitzt jedes Abteil dicht an dem oberen Rand der beiden Längswände einander gegenüber zwei Ueberlaufrinnen R. Der Elektrolysiertrog B steht auf Isolatoren I in einem größeren Kühlgefäß C, in dem zwei von Kühlwasser durchströmte Kühlschlangen S_1 und S_2 die Kühlung des Elektrolyten besorgen. Die Laugenzirkulation durch Elektrolyseur und Kühlgefäß kommt dadurch zustande, daß die durch die kathodische Wasserstoffentwicklung mit zahlreichen Gasblasen durchsetzte Lösung in der Zelle leichter ist als außerhalb, demgemäß nach oben steigt und durch

die Rinnen R überläuft, während gleichzeitig kalte Lauge durch die Bodenöffnungen O nachgesaugt wird. Damit die Laugenzirkulation genügend schnell erfolgt, arbeitet man mit hohen Stromdichten (bis 0,14 Amp/qcm). Die Zahl der Mittelleiterelektroden wird so bemessen, daß der Apparat direkt an die Betriebsspannung angeschlossen werden kann. *Oettel* (358) benutzte bei seinen Versuchen einen in 28 Kammern unterteilten Apparat bei einer Spannung von 115 Volt. Besondere Zusätze zur Verhinderung der kathodischen Reduktion werden der Lauge nicht beigefügt. In der Literatur findet sich die Angabe, daß zur Erzeugung von 1 kg aktivem Chlor, das in einer Konzentration von 10—12 g pro Liter gewonnen wird, 6,42 Kilowattstunden und 14 kg Salz verbraucht werden (359).

Während in dem beschriebenen Elektrolyseur die Lauge so lange zirkuliert, bis sie genügend angereichert ist, und dann abgezogen wird, d. h. mit periodischer Erneuerung des Elektrolyten gearbeitet wird, ist der ebenfalls nur mit Kohleelektroden versehene Bleichelektrolyseur von *Siemens* & *Halske* für kontinuierlichen Laugendurchfluß eingerichtet. Von der Konstruktion des Apparates ist nur Folgendes bekannt: Ein langgestreckter rechteckiger Steinzeugtrog ist durch Glaswände, die den Schmalseiten des Troges parallel senkrecht angeordnet sind, in 25 Abteile zerlegt. Auf den Glaswänden sitzen reiterförmig die bipolar geschalteten Kohleelektroden. Die Zuführung des Stromes erfolgt durch 2 Endelektroden aus Kohle an den beiden Schmalseiten des Troges, jene der Salzlösung in die eine Endzelle von oben. Die Glaswände sind, abwechselnd auf der einen und auf der anderen Seite, mit Löchern für den Durchtritt des Elektrolyten versehen, so daß der Letztere die einzelnen Zellen im Zickzackwege passiert. Bei einmaligem Durchgang der Lauge soll eine Stärke von 5 g aktivem Chlor pro Liter erzeugt werden bei einer Spannung von etwa 5 Volt pro Abteil und einem Aufwand von etwa 6 Kilowattstunden für 1 kg bleichendes Chlor (360).

Auch *Haas* und *Oettel* haben einen Elektrolyseur für kontinuierlichen Durchfluß ohne Kühlung konstruiert, bei dem die ebenfalls in einem langgestreckten rechteckigen Trog untergebrachten Mittelleiter aus Kohle abwechselnd oben und unten den Elektrolyten passieren lassen, so daß dieser im Zickzackwege auf- und abwärts die einzelnen Abteile passiert, während bei dem Apparat von *Siemens & Halske* die Lauge ihren gewundenen Lauf in horizontaler Richtung um die Elektroden herumnimmt. Dieser Apparat liefert bei Anwendung verdünnter Kochsalzlösung Laugen bis zu 6,5 g aktiven Chlors pro Liter (361).

Will man konzentriertere Bleichlaugen darstellen, so ist man auf die Verwendung von Platinanoden angewiesen. Hier sind von Wichtigkeit die von *Kellner* konstruierten Elektrolyseure. Bei einer älteren heute nicht mehr verwendeten Type benutzte *Kellner* eine vertikale Elektrodenanordnung, bei der zwischen zwei Endelektroden aus Platindrahtnetz, die den Schmalseiten des aus Steinzeug bestehenden Elektrolysiertroges anlagen, Mittelleiterplatten aus Glas, die mit dünnem Platindraht oder auch Platindrahtnetz umwickelt waren, in entsprechender Anzahl vertikal und

parallel zueinander angeordnet waren. Der Elektrolyseur stand auf einem Kühlgefäß, aus dem die Lauge durch zwei Bodenstutzen mit Hilfe einer Pumpe von unten nach oben zwischen den Elektroden hindurchbewegt wurde und oben, wie beim Apparat von *Haas* und *Oettel* durch Ueberlaufstutzen in das Kühlgefäß zurücklief. Um eine gleichmäßige Verteilung der durch die Bodenstutzen zugeführten Lauge in die einzelnen Abteile zu gewährleisten, konnten die Mittelleiterplatten nicht ganz bis zum Boden des Elektrolysiertroges geführt werden, was zur Folge hatte, daß erhebliche Stromverluste dadurch eintraten, daß der Strom z. T. nicht nur die bipolaren Elektroden, sondern auch unter den Glasplatten hindurch den Elektrolyten passierte. Infolge dieser Nebenschlüsse arbeitete dieser ältere Elektrolyseur von *Kellner* kaum günstiger als die Apparate mit Kohleelektroden. Nach einer Angabe von *Foerster* (353) lieferte er bei der Elektrolyse zehnprozentiger chromathaltiger Kochsalzlösung bei einer Spannung von 5,5 Volt pro Zelle Laugen mit 10 g aktivem Chlor pro Liter mit 66 Proz. Stromausbeute bei einem Aufwand von 6,0 Kilowattstunden und 10 kg Salz für 1 kg aktives Chlor.

Eine weitgehende Verbesserung seines Apparates konnte *Kellner* dadurch erzielen, daß er die Elektroden horizontal anordnete. Die Form, in der der neue *Kellner*'sche Elektrolyseur von der Firma *Siemens & Halske* gebaut wird, ist in Fig. 43 und 44 dargestellt (362).

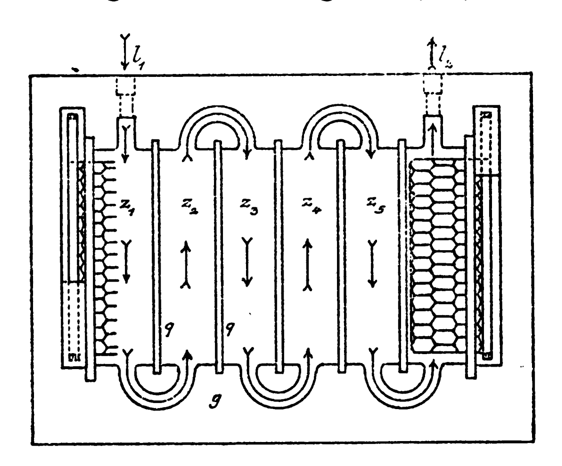


Fig. 43

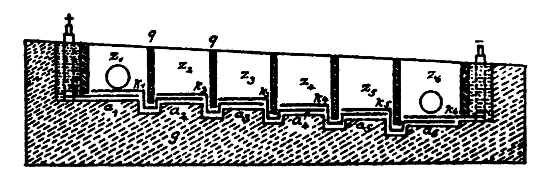


Fig. 44

In einem langgestreckten Block aus Sandstein oder Zement ist der Elektrolysierraum in der Weise ausgespart, daß der Boden treppenartig ausgebildet ist. Zwischen je zwei Stufen sind Nuten eingeschnitten, die sich auch an den vertikalen Längsseiten fortsetzen; in diese Nuten sind vertikale Querwände q aus Glas eingesetzt, die den Elektrolysierraum in einzelne Abteile z_1 bis z_6 unterteilen. Zwischen der unteren Kante der Glaswände und dem Boden der Nuten ist so viel Zwischenraum gelassen, daß die Verbindungsstücke der bipolaren Elektroden durchgeführt werden können. Die letzteren bestehen aus geklöppelten Drahtnetzen von Platin mit 10 Proz. Iridiumzusatz, die an stärkeren Drähten aus dem gleichen Material befestigt sind. Wie aus Fig. 44 hervorgeht, sind die Mittelleiterelektroden so angeordnet, daß jeweils auf dem Boden der Zelle die Anode liegt und über dieser in geringer Entfernung und zu ihr parallel die Kathode. Damit keine Kurzschlüsse entstehen, werden beide Elektroden durch in der Querrichtung zwischengelegte Glasstäbe in ihrer Lage gehalten. Links wird der Strom durch eine mit Stromzuführung versehene Anode zugeführt, rechts durch eine Kathode abgeleitet. Die Mittelleiterelektroden sind so angeordnet, daß jeweils die Kathode k eines oberen Abteils mit der Anode a des nächsten Abteils unter der Glaswand hindurch verbunden ist. Die Lauge wird dem obersten Abteil durch die Leitung l_1 zugeführt. Dieselbe passiert dann im horizontalen Zickzackwege im Sinne der Pfeile die einzelnen Zellen, die in der aus Fig. 43 ersichtlichen Art miteinander durch Seitenkanäle verbunden sind, und deren letzte sie bei l_2 wieder verläßt; sie gelangt dann in ein Kühlgefäß und wird von dort aus wieder in den Elektrolyseur gepumpt. Die seitlichen Verbindungskanäle sind so angeordnet, daß sie oberhalb der Kathoden in die Abteile münden. Hierdurch wird erreicht, daß die Hauptströmung über die Elektroden hinweggeht und an der Anode selbst eine ruhende Flüssigkeitsschicht verbleibt, deren Aufrechterhaltung im Interesse einer hohen Hypochloritkonzentration notwendig ist.

Die Verhinderung der kathodischen Reduktion erfolgt hier nicht durch Chromatzusatz, sondern durch Zusatz von etwas Kalkhydrat und Chlorkalzium. Es bildet sich dann auf der Kathode ein Kalkdiaphragma, das ebenfalls die Reduktion des Hypochlorits vermindert. Außerdem setzt man etwas Türkischrotöl zu, das auf der Anode ein feinporiges Diaphragma bildet, und, indem hierdurch an den Poren die Elektrolyse mit sehr hoher Stromdichte stattfindet, die Erreichung hoher Hypochloritkonzentrationen ermöglicht (356). Man arbeitet mit hohen Stromdichten, die erhaltenen Ergebnisse, die in Tabelle XXV nach Angaben von *Ebert* und *Nußbaum* zusammengestellt sind, zeigen die großen Vorteile des *Kellner*apparates gegenüber den früheren Konstruktionen.

Bei den Versuchen der Tabelle XXV ist eine Spannung von 6,0 Volt pro Abteil angenommen. Wie man sieht, gelingt es bei dem *Kellner*'schen Elektrolyseur, konzentrierte Bleichlaugen zu gewinnen, wobei allerdings der Energieverbrauch um so größer wird, je konzentrierter die Lösung ist. Man kann in dem Apparat sogar mit fünfzehnprozentiger Kochsalzlösung

Lauge bis zu 50 g aktivem Chlor pro Liter erhalten mit einem Aufwand von 9 Kilowattstunden für 1 kg bleichendes Chlor[1]).

Tabelle XXV.

Salzgehalt des Elektrolyten in 100 Liter	10 kg		12 kg		15 kg		
Erreichte Hypochlorit-konzentration in Gramm bleichenden Chlors auf 1 Liter	Auf 1 kg bleichendes Chlor verbraucht						Stromausbeute in Proz.
	Kilowatt-stunden	kg Salz	Kilowatt-stunden	kg Salz	Kilowatt-stunden	kg Salz	
15	5,65	6,67	5,46	8,00	5,29	10,00	86
20	6,13	5,00	5,83	6,00	5,56	7,50	82
25	6,72	4,00	6,27	4,80	5,88	6,00	77,5
30	7,79	3,33	6,98	4,00	6,38	5,00	71
35	10,07	2,86	8,20	3,48	7,14	4,28	64

Endlich soll hier noch ein von der Firma *Schuckert & Co.* konstruierter Elektrolyseur näher besprochen werden, bei dem Platinanoden und Kohlekathoden verwendet werden. Während man das Platin als Anodenmaterial nicht entbehren kann, sofern man konzentriertere Bleichlaugen herstellen will, ist es als Kathodenmaterial nicht notwendig. Man verwendet deshalb im Schuckert-Apparat Elektrolyseurelemente, die als Mittelleiter geschaltet sind und aus je zwei Graphitkathoden und einer Platinanode zusammengesetzt sind. Wir folgen bei der Beschreibung den Angaben von *Fraaß* und *Nußbaum*, von denen der erstere bei der Konstruktion der Apparate mitgewirkt hat (364). Die Einzelheiten der Elektrolyseurelemente sind in Fig. 45 schematisch dargestellt.

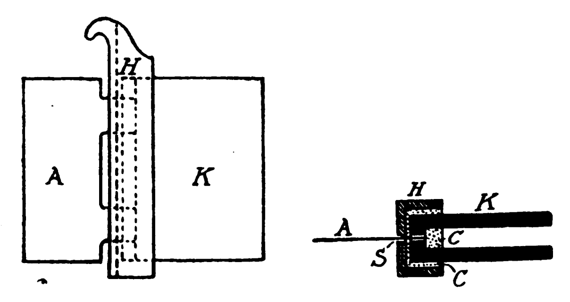


Fig. 45

Zwischen zwei Graphitkathoden K werden die Ansätze der aus Platinfolie bestehenden Anode A mit Hilfe des Steinzeughalters H und unter

[1]) Nach Foerster (353).

Verwendung von Zement C eingeklemmt und festgekittet. Von diesen Elektrolyseurelementen werden soviel als bipolare Elektroden hintereinander geschaltet, als die Betriebsspannung erlaubt. Es werden verschiedene Typen des Elektrolyseurs gebaut, sowohl solche, bei denen Elektrolyseur- und Kühlzellen in derselben Steinzeugwanne untergebracht sind, wie solche, bei denen Elektrolyse und Kühlung in verschiedenen Gefäßen vorgenommen wird. Auch kann man die Apparate für kontinuierlichen Durchfluß der Lauge, wie auch für periodische Erneuerung des Elektrolyten, im letzteren Falle unter Benutzung einer Pumpe, einrichten. Fig. 46 zeigt schematisch die Anordnung von drei bipolaren Elektroden für eine Type ohne Kühlung im gleichen Gefäß.

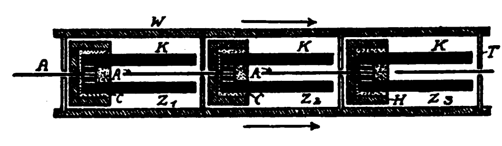


Fig. 46

Die langgestreckte Steinzeugwanne W ist durch Querwände aus Glas T in einzelne Abteile Z so zerlegt, daß abwechselnd der Elektrolyt ober- und unterhalb der Glaswand durchtreten kann, so daß also die Lauge in der allgemeinen Richtung der Pfeile zickzackförmig abwechselnd aufwärts und abwärts die Zellen passiert. Bei den Apparaten mit Kühlung im gleichen Gefäß befindet sich zwischen zwei Reihen von je neun Elektrolyseurelementen eine Reihe von Kühlzellen, und der Elektrolyt strömt zickzackförmig in der Querrichtung durch den Elektrolyseur[1]). Die *Schuckert*apparate liefern Bleichlaugen von 18—20 g bleichendem Chlor pro Liter, wofür bei zehnprozentiger Lauge etwa 7, bei fünfzehnprozentiger Lauge etwa 6 Kilowattstunden aufzuwenden sind. Zur Verhinderung der kathodischen Reduktion wird der Lauge Chlorkalzium in geringer Konzentration (0,1 Proz.) sowie etwas Kolophonium bzw. dessen Lösung in Sodalösung (Natronharzseife) zugefügt, es bildet sich dann unter Mitwirkung der organischen Substanz ein feinporiges Kalkdiaphragma auf der Kathode. Auch ist es hier und bei andern technischen Bleichelektrolyseuren, bei denen die zirkulierende Lauge in Berührung mit der Luft steht, notwendig, der Lauge von Zeit zu Zeit etwas Natronlauge zuzusetzen, um die Ansäuerung, die der Elektrolyt durch die aufgenommene Kohlensäure aus der Luft erfährt, und die die Chloratbildung begünstigt, aufzuheben.

Die Verwendung der elektrolytischen Bleichflüssigkeit, die als vollkommen klare schwachgelblich gefärbte Lösung gewonnen wird, ist eine sehr vielseitige, da sie für viele Zwecke der Chlorkalkbleiche vorgezogen wird. Nicht nur in der Textilindustrie wird sie zum Bleichen der verschiedensten Stoffe verwendet, auch eine Reihe von Papier- und Zellstoff-

---

[1]) Näheres siehe bei Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, II. Aufl. (1915), 626.

fabriken haben sie eingeführt. Die Veranlassung hierzu bot die einwandfrei festgestellte Tatsache, daß die Natriumhypochloritlösung besser bleicht als die durch Auflösen von Chlorkalk in Wasser gewonnene Kalziumhypochloritlösung, und daß bei Benutzung der ersteren die Faser mehr geschont wird, als bei Anwendung der letzteren. Auf die Einzelheiten der hier vorliegenden Erfahrungen soll jedoch nicht näher eingegangen werden[1]). Nach einer Schätzung von *Fraaß* und *Nußbaum* (364) war die Elektrolytbleiche im Jahre 1916 in Deutschland in über 175 Anlagen der Textilindustrie verbreitet, während um die gleiche Zeit für Zellstoffbleiche durch Elektrolyse 3000—4000 PS installiert waren.

c) Die elektrolytische Gewinnung der Chlorate.

Elektrolysiert man eine neutrale Kochsalzlösung ohne Diaphragma an Platinelektroden, so entsteht, wie wir gesehen haben, aus den primären Produkten der Elektrolyse Chlor und Natriumhydroxyd durch chemische Wechselwirkung Natriumhypochlorit. In dem Maße, als Hypochlorit sich im Elektrolyten anreichert, findet die anodische Entladung der ClO-Ionen an der Anode nach

$$6\,ClO' + 6\,OH' + 6\oplus \longrightarrow 2\,ClO_3' + 4\,Cl' + 3\,H_2O + 3\,O$$

statt, bis im stationären Zustand ebensoviel Hypochlorit an der Anode entladen, als rein chemisch gebildet wird. Dann wird, mit einer maximalen Stromausbeute von 66,7 Proz., ausschließlich an der Anode Chlorat erzeugt, während eine konstante Hypochloritkonzentration dauernd aufrecht erhalten bleibt. Das Ergebnis der Elektrolyse ist also in diesem Falle eine Lösung, die Chlorat und Hypochlorit nebeneinander enthält.

In dem Verlauf der Elektrolyse ändert sich qualitativ nichts, wenn man statt einer neutralen eine schwach alkalische Kochsalzlösung verwendet, doch ist das Alkali die Ursache, daß der stationäre Zustand früher eintritt als in neutraler Lösung. Es ist dies darauf zurückzuführen, daß die ClO'-Konzentration in unmittelbarer Nähe der Anode, die in neutraler Lösung infolge der dort herrschenden sauren Reaktion klein ist, durch das Alkali erhöht wird, so daß es früher zur Entladung der Hypochloritanionen kommt, als bei neutraler Reaktion des Elektrolyten. Man wird also bei Verwendung alkalischer Kochsalzlösung die Konzentration des Hypochlorites im stationären Zustande wesentlich herabsetzen können und Lösungen erzielen können, die fast ausschließlich Chlorat neben geringen Mengen Hypochlorit enthalten. Stets aber wird die Stromausbeute der elektrolytischen Chloratbildung im Maximum 66,7 Proz. betragen unter der Voraussetzung, daß die kathodische Reduktion verhindert wird.

Man kann die Stromausbeute der Chloratbildung dadurch steigern, daß man Maßnahmen trifft, welche die Geschwindigkeit der rein chemischen Chloratbildung nach

$$2\,HClO + NaClO \longrightarrow NaClO_3 + 2\,HCl$$

---

[1]) Diesbezügliche Literatur bei Foerster (353).

erhöhen. Es wird dann das primär entstehende Hypochlorit jeweils so schnell für die rein chemische Chloratbildung verbraucht, daß es nur eine kleine Konzentration im Elektrolyten erreichen kann und daher auch an der Anode nur in geringem Umfange entladen wird, so daß man die Elektrolyse nun mit hohen Stromausbeuten — 90 bis 95 Proz. — durchführen kann. Eine wesentlich gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeit der chemischen Chloratbildung erreicht man dadurch, daß man die neutrale Lösung, nachdem Hypochloritbildung eingesetzt hat, von Zeit zu Zeit mit Salzsäure in dem Umfange ansäuert, daß ein Teil des gebildeten Hypochlorites in freie unterchlorige Säure überführt wird. In neutraler Lösung ist die Bildungsgeschwindigkeit des Chlorates klein, weil auch die Konzentration der unterchlorigen Säure klein ist. Erhöht man die letztere, so steigt auch die erstere. Führt man außerdem die Elektrolyse bei erhöhter Temperatur, etwa bei 70°, durch, so wird hierdurch die Chloratbildung so beschleunigt, daß man 85—95 Proz. Stromausbeute erreicht.

Man kann also Chlorat nach zwei Verfahren gewinnen: Bei dem ersten unterwirft man eine alkalische Chloridlösung der Elektrolyse mit einer theoretischen Stromausbeute von 66,7 Proz.; bei dem zweiten geht man von einer neutralen Chloridlösung aus und säuert diese während der Elektrolyse von Zeit zu Zeit an. Auf diese Weise kann man Stromausbeuten von 90—95 Proz. erreichen. Voraussetzung für die Erreichung der genannten Stromausbeuten ist, daß die kathodische Reduktion verhindert wird. Dies wird hier, wie bei der Darstellung der Bleichlauge, erreicht durch Zusatz von Chromat bzw. Bichromat.

Als Anodenmaterial für die Darstellung der Alkalichlorate hat man früher ausschließlich Platin verwendet, neuerdings werden auch Magnetitanoden (vgl. Seite 202) benutzt (365). Auch als Kathodenmaterial diente früher Platin, indem man Platinbleche als bipolare Elektroden schaltete[1]). Nachdem man neuerdings von der Mittelleiterschaltung abgekommen ist, werden Kathoden aus Eisen, Nickel oder Kupfer benutzt. Die Anordnung der Elektrolyseure, über die nichts Näheres bekannt geworden ist, dürfte sehr einfach sein. In rechteckigen Bottichen aus Zement hängen vertikal die Elektroden, eine Reihe von solchen Bädern wird hintereinander geschaltet und langsam vom Elektrolyten durchströmt. Dieser besteht bei der Darstellung von Kaliumchlorat aus fünfundzwanzigprozentiger Chlorkaliumlösung, die mit Zusätzen zur Verhinderung der kathodischen Reduktion versehen und von Zeit zu Zeit mit Salzsäure versetzt wird, sofern man in saurer Lösung arbeitet. Die anodische Stromdichte beträgt etwa 0,2 Amp/qcm, man benutzt die Stromwärme, um den Elektrolyten auf 70—75° zu erwärmen, wobei man, damit der Elektrolyt nicht zu heiß wird, eine nicht zu hohe Stromkonzentration[2])

---

[1]) Die Einzelheiten der Konstruktionen von Mittelleiterelektroden für die Chloratelektrolyse findet man bei Billiter, Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Großindustrie (Halle 1911), Band II, Seite 413ff.

[2]) Unter Stromkonzentration versteht man das Verhältnis Stromstärke zu Elektrolytvolumen der Zelle. Bezüglich des Einflusses der Stromkonzentration auf die elektrolytische Chloratbildung vergleiche auch E. Müller und Koppe (366).

anwenden darf. Man elektrolysiert so lange, bis die Lösung an Chlorat annähernd gesättigt ist, zieht dann die heiße Lauge ab und läßt das Chlorat auskristallisieren, wobei man häufig die Kristallisation noch durch künstliche Kühlung unterstützt. In der Mutterlauge wird erneut Chlorkalium aufgelöst, worauf sie wieder in die Zellen gepumpt wird. Bei der Darstellung des leichter löslichen Natriumchlorates geht man von einer gesättigten Kochsalzlösung aus, die man während der Elektrolyse nachsättigt. Man setzt die Elektrolyse so lange in der Wärme fort, bis eine hochkonzentrierte Chloratlösung erhalten ist, die man dann zur Kristallisation stellt.

Die Stromausbeute beträgt beim Arbeiten in saurer Lösung etwa 90 Proz., in alkalischer Lösung dagegen nur 50—65 Proz., die Spannung etwa 5 Volt. Man rechnet, sofern man angesäuerten Elektrolyten benutzt, mit einem Kraftbedarf von 7—8 Kilowattstunden für 1 kg $KClO_3$ und von 8—9 Kilowattstunden für 1 kg $NaClO_3$. Etwa 2/3—3/4 der Weltproduktion an Chloraten werden durch Elektrolyse gewonnen.

3. Die Darstellung von Alkalilauge und Chlor durch Elektrolyse.

Die primären Produkte der Elektrolyse einer Alkalichloridlösung sind an der Anode gasförmiges Chlor, an der Kathode Alkalilauge und gasförmiger Wasserstoff. Will man diese Produkte in reinem Zustande gewinnen, so muß man die Versuchsanordnung so treffen, daß eine Vermischung und Reaktion der anodischen und kathodischen Produkte nicht stattfinden kann und diese aus dem Elektrolyseur, sofern der Betrieb kontinuierlich geführt wird, in dem Maße entfernt werden, als sie bei der Elektrolyse entstehen. Es handelt sich also hauptsächlich darum, die Reaktion des kathodisch gebildeten Alkali mit dem Anodenchlor, die zur Hypochloritbildung führt, möglichst weitgehend zu verhindern. Die Technik hat dieses Ziel auf drei prinzipiell verschiedenen Wegen zu erreichen gesucht:

1. Man erzeugt bei der elektrolytischen Zerlegung der Alkalichloridlösung an der Kathode nicht Alkalilauge, sondern Alkaliamalgam, indem man als Kathodenmaterial Quecksilber verwendet, und zersetzt das Alkaliamalgam mit Wasser in einem anderen Raum als dem, in dem die elektrolytische Amalgambildung stattfindet (Quecksilberverfahren).
2. Man trennt Anoden- und Kathodenraum durch ein Diaphragma und verhindert so das Vordringen des Alkalis zur Anode (Diaphragmenprozesse).
3. Man macht die Entfernung zwischen Anode und Kathode so groß, daß infolge des langen Weges das kathodisch gebildete Alkali nicht zur Anode gelangen kann und verhindert dies auch dadurch, daß man an der Anode dauernd frische Salzlösung zuführt und an der Kathode die Lauge abfließen läßt, so daß eine langsame Flüssigkeitsbewegung von der Anode zur Kathode stattfindet. Dabei tritt immer eine Ueberschichtung der Kathodenlauge durch

die Anodenlösung ein (Schichtungsverfahren). Die Elektroden werden so angeordnet, daß Chlor und Wasserstoff getrennt entweichen können.

a) Allgemeine theoretische Betrachtungen.

Unterwirft man eine Alkalichloridlösung der Elektrolyse, so findet auch dann, wenn das kathodisch gebildete Alkali nicht zur Anode vordringen kann, an der Anode durch Reaktion des gebildeten Chlors mit dem Wasser die Bildung von unterchloriger Säure nach

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + Cl' + HClO \qquad (1)$$

statt. Die Hypochloritionen der unterchlorigen Säure können ihrerseits anodisch entladen werden und nach

$$6\,ClO' + 3\,H_2O + 6\,\oplus \rightarrow 2\,ClO_3' + 4\,Cl' + 6\,H^{\cdot} + 3\,O \qquad (2)$$

Chlorat bilden.

Es tritt also auch Chlorat und gasförmiger Sauerstoff auf und die Lösung wird sauer. Gleichzeitig besteht noch die Möglichkeit, daß die in einer wässerigen Lösung immer vorhandenen Hydroxylionen anodisch entladen werden und zur Sauerstoffentwicklung beitragen. Diese Möglichkeit wird um so mehr zurücktreten, je saurer die Anodenlösung ist.

Die Konzentration der unterchlorigen Säure in Gleichgewicht (1) hängt, wie man sieht, ab von der Konzentration der Chlorionen und der Wasserstoffionen. Ist die Chlorionenkonzentration groß, so wird weniger HClO im Gleichgewicht vorhanden sein, als bei geringer Konzentration dieser Ionen. Da nun anderseits mit wachsender HClO-Konzentration auch die ClO'-Konzentration und damit nach Gleichung (2) auch die anodische Sauerstoffentwicklung zunimmt, so wird in einer konzentrierteren Chloridlösung neben der Chlorentwicklung an der Anode weniger gasförmiger Sauerstoff entstehen, als in verdünnterer Chloridlösung. Daß dem so ist, geht aus den in Tabelle XXVI zusammengestellten an Platinelektroden gewonnenen Versuchsergebnissen von *Foerster* und *Sonneborn* (367) hervor.

Tabelle XXVI.

Konzentration der KCl-Lösung	Proz. des Stromes zur Sauerstoffentwicklung verbraucht	Konzentration der freien Säure am Schluß des Versuchs
3,16 — 3,04 n	0,09	0,0001 n
1,96 — 1,92 n	0,20	0,0007 n
1,47 — 1,42 n	0,43	0,0014 n
0,98 — 0,92 n	1,20	0,0024 n
0,48 — 0,43 n	3,15	0,005 n
0,30 — 0,22 n	6,3	0,01 n

Es nimmt also im Sinne der Theorie mit sinkender Chloridkonzentration die Sauerstoffentwicklung und gleichzeitig die Säurekonzentration an der Anode zu. Verwendet man an Stelle der neutralen Chloridlösung Salzsäure, ohne sonst die Versuchsbedingungen zu ändern, so muß bei gleicher Konzentration die Sauerstoffentwicklung noch geringer sein als in der Chloridlösung, da nun in dem Gleichgewicht (1) neben den Chlorionen auch eine erhebliche Wasserstoffionenkonzentration vorhanden ist. Auch dies trifft zu, wie die unter denselben Bedingungen gewonnenen Ergebnisse der Tabelle XXVII lehren.

Tabelle XXVII.

Konzentration der Salzsäure	Proz. des Stromes zur Sauerstoffentwicklung verbraucht
1,09 — 0,99 n	0,0
0,49 — 0,36 n	0,9
0,30 — 0,22 n	4,9

Die hier geschilderten Verhältnisse spielen eine große Rolle bei der technischen Darstellung von Alkali und Chlor. Als Anodenmaterial dient dabei Platin, Kohle in Form von Achesongraphit oder Magnetit. Am Platin und am Magnetit erfordert die Entladung von Chlor- und Hydroxylionen eine höhere Ueberspannung als am Graphit, und demgemäß erfolgt unter identischen Versuchsbedingungen die Entladung der Hypochloritionen und damit die Chloratbildung am Magnetit und Platin leichter, als am Graphit. Anderseits nimmt am letzteren die Entladung der Hydroxylionen und damit die Sauerstoffentwicklung bei höherer Temperatur einen größeren Umfang an als an den beiden ersteren Anodenmaterialien.

Tabelle XXVIII.

Elektrolyt	Proz. des Stromes zur Oxydation der Anode verbraucht	
	bei Graphit	bei Kunstkohle
2n-NaOH bei 20°	2 Proz.	50 — 78 Proz.
20 prozentige NaCl-Lösung bei 60° ohne Diaphragma	7,4 Proz.	12 — 41 Proz.
20 prozentige Schwefelsäure von 18°	94 — 96 Proz.	85 — 97 Proz.

Eine besondere Komplikation erfahren die Verhältnisse an Anoden aus Kohle bzw. Graphit dadurch, daß einerseits das Material porös ist und daß anderseits der Kohlenstoff vom anodisch entwickelten Sauerstoff zu Kohlendioxyd oxydiert wird. In welchem Umfange einerseits Kunstkohle und anderseits künstlicher Graphit bei der anodischen Sauerstoff-

entwicklung zu Kohlendioxyd oxydiert werden, ist aus Tabelle XXVIII zu ersehen, die die Versuchsresultate *Foerster's* (368) enthält.

Es wird also bei der Elektrolyse von Alkalilauge oder Kochsalzlösung Kunstkohle sehr viel stärker angegriffen, als Graphit, und aus diesem Grunde zieht man den letzteren als Anodenmaterial für die Alkalichloridelektrolyse vor. Der anodische Angriff von Elektroden aus Kohle und Graphit wird noch gesteigert durch die poröse Struktur des Materials. Infolgedessen findet die Elektrolyse nicht nur an der Oberfläche sondern auch in den Poren der Elektrode statt, in denen infolge der behinderten Diffusion bald eine starke Verarmung an Chlorionen eintritt. Hierdurch erfolgt die Sauerstoffentwicklung und damit die Kohlendioxydbildung in stärkerem Umfange, als nach der Gesamtkonzentration des Elektrolyten notwendig wäre.

b) Die Quecksilberverfahren.

In der Einleitung zu diesem Kapitel wurde gezeigt, daß bei der Elektrolyse einer neutralen Kochsalzlösung an Platinelektroden die Entladung der Wasserstoffionen sehr viel leichter erfolgt, als die der Natriumionen. Benutzt man als Kathode Quecksilber, so ist an diesen infolge der sehr hohen Ueberspannung (vgl. S. 113) einerseits die Wasserstoffentwicklung besonders erschwert, anderseits die Abscheidung des Natriums und auch des Kaliums dadurch erleichtert, daß diesem Metalle chemische Verbindungen mit dem Quecksilber eingehen, die ihrerseits im überschüssigen Quecksilber löslich sind. Hierdurch wird der elektrolytische Lösungsdruck der in Quecksilber gelösten Alkalimetalle so weit erniedrigt, daß ihre Abscheidung an dem genannten Metall möglich wird, wobei verdünnte Alkaliamalgame resultieren. Wennschon also die direkte kathodische Abscheidung von Kalium und Natrium an Elektroden aus Quecksilber möglich ist, so ist doch der hierfür aufzuwendende Spannungsbetrag erheblich größer als z. B. der für die Abscheidung von Wasserstoff am Platin aus derselben Lösung. Die Zersetzungsspannung einer 4n-NaCl-Lösung an Platinelektroden liegt bei etwa 2,15—2,20 Volt (369, 370). Die Zersetzungsspannung, die erforderlich ist, um unter Verwendung einer Kochsalz- bzw. Chlorkaliumlösung an einer 0,2 Proz. des Alkalimetalles enthaltenden Amalgamkathode und einer Platinanode die Elektrolyse durchzuführen, berechnet sich für 25^0 zu 3,57 bzw. 3,56 Volt, während die Zersetzungsspannung einer 3,5n-KCl-Lösung zwischen einer zunächst alkalifreien Quecksilberkathode und einer Platinanode zu 3,1 Volt gefunden wurde (371, 372, 373). Diese hohe Zersetzungsspannung ist die Ursache, daß das Quecksilberverfahren mit höheren Spannungen — etwa 5 Volt — arbeitet als die übrigen elektrolytischen Methoden zur Erzeugung von Alkali und Chlor.

Man kann die Apparate, in denen das Quecksilberverfahren ausgeübt wird, einteilen in solche, in denen das elektrolytisch gebildete Amalgam rein chemisch in Alkalilauge und Wasser zerlegt wird, und in solche, in

denen eine elektrochemische Zersetzung des Amalgams stattfindet. Die bei den letzteren Verfahren möglichen Schaltungen sind in Fig. 47 schematisch dargestellt[1]).

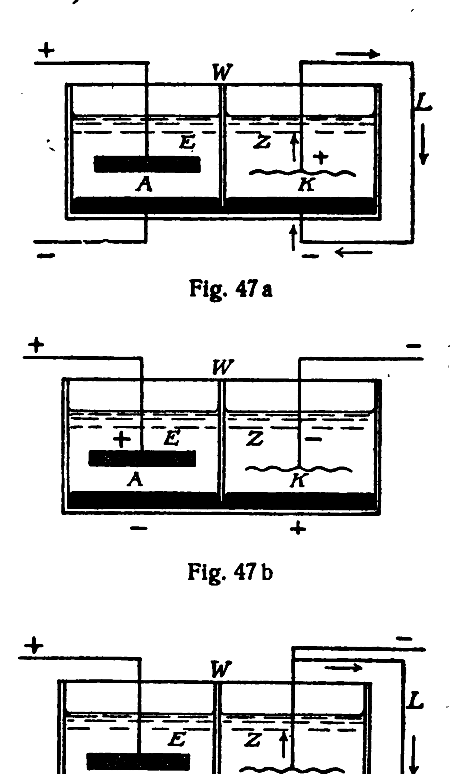


Fig. 47 a

Fig. 47 b

Fig. 47 c

Die elektrolytische Zelle ist in den Fig. 47 a – c durch die bis dicht über den Boden reichende Wand W in zwei Räume geteilt derart, daß das den Boden der Zelle bedeckende Quecksilber unter der Wand hindurch zwischen den beiden Räumen zirkulieren kann. Der linke Raum enthält die Elektrolysierzelle E, in der sich als Elektrolyt Alkalichloridlösung befindet und das Amalgam elektrolytisch gebildet wird, indem der Strom durch die Kohleanode A eintritt und durch die Lösung zum Quecksilber geht. Das Amalgam wird in die rechts befindliche mit verdünnter Natronlauge gefüllte Zersetzungszelle Z überführt und dort unter Ver-

[1]) Vgl. Lucion, Elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit flüssigen Metallkathoden, S. 6, und Askenasy, Einführung in die technische Elektrochemie, Bd. II, S. 116.

wendung einer aus Eisendrahtnetz bestehenden Kathode K elektrochemisch zersetzt. In Fig. 47a geschieht dies in der Weise, daß die Eisenkathode K mit dem als Anode dienenden Alkaliamalgam durch die äußere Stromleitung L kurz geschlossen ist. Es liegt hier ein galvanisches Element vor, in dem am negativen Pol (Alkaliamalgam) z. B. Natrium unter Bildung von Natronlauge in Lösung geht und am positiven Pol (Eisen) Wasserstoff entwickelt wird. Die in dem Element auftretende elektrische Energie geht im äußeren Stromkreis als Wärme verloren. Von dem Gedanken geleitet, daß diese Energie nutzbar gemacht werden müsse, schlug *Castner* die Schaltung der Fig. 47b vor. Bei dieser ist, wie ein Vergleich der Fig. 47a und 47b ohne Weiteres ergibt, das galvanische Element Natriumamalgam/Natronlauge/Eisen so geschaltet, daß seine EMK nutzbar gemacht ist, d. h. es müßte theoretisch der Stromdurchgang durch die Zelle etwa bei der Spannung erfolgen, die notwendig ist, um an einer Kohlenanode und einer Eisenkathode Alkalichloridlösung zu zersetzen, da der der Potentialdifferenz Natriumamalgam/Natronlauge/Eisen entsprechende Spannungsbetrag von dem Element geliefert wird. Nimmt man einmal an, daß in der Elektrolysierzelle die Amalgambildung mit 100 Proz. Stromausbeute eintritt, so müßte, bei glattem Verlauf des Prozesses, der gesamte, die Zersetzungszelle passierende Strom benutzt werden, um das gebildete Amalgam unter Entstehung von Natronlauge und Wasserstoff zu zersetzen. Dieser glatte Verlauf tritt nun aber nicht ein, da, wie wir weiter unten noch sehen werden, die Stromausbeute der Amalgambildung nur etwa 90 Proz. beträgt. Infolgedessen wird bei der Schaltung der Fig. 47b in der Zersetzungszelle, nachdem das Amalgam zersetzt ist, der überschüssige Anteil des Stromes benutzt um das Quecksilber oberflächlich zu Quecksilberoxydul zu oxydieren. Diese Nebenreaktion ist deswegen störend, weil sie einerseits zu Quecksilberverlusten Veranlassung gibt und anderseits von einem Spannungsanstieg begleitet ist.

Die Bildung des Quecksilberoxydes wird vermieden durch die von *Kellner* vorgeschlagene Schaltung der Fig. 47c, die gewissermaßen eine Kombination der Fig. 47a und 47b bildet. Mit der Schaltung beabsichtigte *Kellner* folgende Wirkung:

Nimmt man an, daß in der Elektrolysierzelle die Amalgambildung mit 90 Proz. Stromausbeute stattfindet, so sollte in der Zersetzungszelle das galvanische Element Amalgam/Natronlauge/Eisen die 90 Proz. des Gesamtstromes entsprechende Strommenge liefern und als positiven Strom in der Richtung der Pfeile durch die Leitung L schicken. Da anderseits die Leitung L ein Teil der Stromleitung ist, die zum Betriebe der Zelle an eine äußere Stromquelle angeschlossen ist, und in ihr in der Richtung des Pfeiles der negative äußere Strom fließt, so werden von dem letzteren, da 90 Proz. durch den entgegengerichteten Strom des Amalgamelementes kompensiert werden, in der Leitung L nur 10 Proz. meßbar. Das Amalgamelement kann von sich aus nur solange Strom liefern, als die Amalgamelektrode ein negativeres Potential hat als das Eisen, da nur dann das Amalgam als Lösungselektrode fungieren und freiwillig unter Stromlieferung in Lösung gehen kann. Sind die Potentiale von Queck-

silber und Eisen einander gleich geworden, so daß das Amalgamelement keinen Strom mehr liefern kann, so verhindert die Leitung L die Oxydation des Quecksilbers durch den äußeren Strom, da dieser nunmehr seinen Weg nicht durch die Zersetzungszelle, sondern um diese herum durch die Leitung L nimmt.

α) Die Quecksilberverfahren mit elektrochemischer Zersetzung des Amalgams.

Die Schaukelzelle *Castner's.* In Fig. 48 ist die Anordnung der Schaukelzelle *Castner's*, die sich in langjährigem Betriebe bewährt hat, schematisch dargestellt.

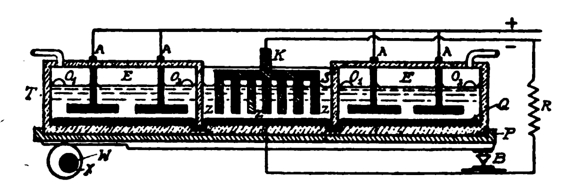


Fig. 48

In Niagara Falls, wo eine Anlage von 6000 PS nach dem Verfahren von *Castner* arbeitet, bestehen die Zellen aus prismatischen Trögen T, die aus Schieferplatten zusammengesetzt und 122 cm lang und breit, sowie nur 15 cm tief sind. In den Boden sind, parallel zu einer Seitenwand, Nuten eingeschnitten, in welche Scheidewände S so hineinragen, daß unter ihnen ein Spielraum von 1,6 mm bleibt. Durch die Scheidewände wird die Zelle in drei Abteile zerlegt, von denen die beiden äußeren E der Amalgambildung dienen und von Kochsalzlösung, die in O_1 und O_2 ein- und austritt, durchströmt werden. Das mittlere Abteil Z dient zur Zersetzung des Amalgams und wird mit Wasser bzw. verdünnter Lauge beschickt. Der Boden der Zelle ist mit Quecksilber bedeckt, ca. 45 kg pro Zelle, das durch die Schlitze unter den Scheidewänden zirkulieren kann. Die Anoden A der Elektrolysierzellen E bestehen aus Graphit und stehen auf etwa 1,2 cm Entfernung dem Quecksilber gegenüber. Die Kathode K der Zersetzungszelle ist ein aus Eisenstäben zusammengesetzter Rost. Der Apparat arbeitet so, daß das in den Elektrolysierzellen gebildete Amalgam die Zersetzungszelle passiert und dort sein Alkali abgibt. Zu diesem Zweck muß die Bewegung des Quecksilbers, das, wie man sieht, als Mittelleiter wirkt, abwechselnd von rechts nach links und von links nach rechts gerichtet sein. Dies wird dadurch erreicht, daß die Zelle, die auf eine Tragplatte P montiert ist, mit der einen Seite auf der Stützkante B, mit der anderen Seite auf Exzenterscheiben X aufliegt, die auf einer rotierenden Welle W festgekeilt sind. Durch die Umdrehung der Welle hebt und senkt die Zelle sich etwa um 1 cm einmal in der Minute. Durch diese Bewegung wird abwechselnd das Amalgam aus der linken und der rechten Zelle durch die Zersetzungszelle geführt und dort von Alkali befreit.

Die Schaltung der Schaukelzelle ist im Prinzip dieselbe wie die *Kellner*'sche Schaltung der Fig. 47 c, nur mit dem Unterschied, daß in den Kurzschluß der Zersetzungszelle ein regulierbarer Widerstand R eingeschaltet ist.

Bevor wir hierauf näher eingehen, müssen wir den Prozeß der Amalgambildung etwas genauer kennen lernen. Es wurde schon erwähnt, daß dieser nicht mit theoretischer Stromausbeute verläuft, vielmehr liegen die Ausbeuten der Technik bei 90 — 95 Proz. Die Ursache der Verluste ist einerseits der Umstand, daß das in der Kochsalzlösung etwas lösliche, an der Anode gebildete Chlor kathodisch am Quecksilber reduziert wird nach

$$Cl_2 + 2\ominus \rightarrow 2\,Cl'.$$

Man kann die hierdurch entstehenden Verluste durch Anwendung hoher kathodischer Stromdichte auf wenige Prozente reduzieren (374). Eine weitere Verlustquelle besteht darin, daß an der Quecksilberkathode an Stelle der Entladung des Natriums Wasserstoffentwicklung auftritt. Diese hat ihre Ursache in Verunreinigungen des Elektrolyten und des Quecksilbers. Enthält die Kochsalzlösung Salze von Magnesium, Kalzium oder Eisen, so werden die entsprechenden Amalgame in kleiner Menge abgeschieden; dieselben bilden mit dem Alkaliamalgam kurzgeschlossene galvanische Elemente und veranlassen die Wasserstoffentwicklung. Solche Elemente entstehen auch, wenn, bei Anwendung von Anoden aus Kohle und Graphit, Kohleteilchen auf das Quecksilber fallen, so daß auch hierdurch Stromverluste auftreten. Will man diese letzteren Störungen ausschließen, so muß man Platinanoden verwenden. Die Wasserstoffentwicklung an der Kathode der Elektrolysierzelle ist auch deswegen besonders unangenehm, weil hierdurch die Möglichkeit zur Bildung des explosiblen Chlorknallgases gegeben ist. Aus diesem Grunde muß man dafür sorgen, daß der Wasserstoffgehalt des Anodenchlors 2—3 Proz. nicht überschreitet.

Der Elektrolyt muß eine konzentrierte reine Kochsalz- bzw. Chlorkaliumlösung sein, die aus den angegebenen Gründen möglichst frei von Kalzium-, Magnesium- und Eisensalzen sein muß, und im Interesse der Haltbarkeit der Graphitanoden kein Sulfat enthalten sollte, da dieses, wenn es sich im Elektrolyten anreichert, zur Schwefelsäurebildung und damit, wie Tabelle XXVIII (Seite 188) lehrt, zur schnellen Zerstörung der Anoden beiträgt. Alle diese Störungen sind die Ursache dafür, daß die Stromausbeute der Amalgambildung nur etwa 90 Proz. in der Schaukelzelle beträgt. Dabei muß man den Prozeß so regulieren, daß der Alkaligehalt des Amalgams so klein bleibt, daß dasselbe nicht dickflüssig oder gar fest wird. Nach den Untersuchungen von *Schüller* (375), der das Schmelzdiagramm der Natrium-Quecksilberlegierungen ausgearbeitet hat, hat die quecksilberreichste Verbindung zwischen den beiden Metallen die Formel $NaHg_4$. Diese Verbindung ist in überschüssigem Quecksilber löslich unter Bildung eines bei 48,2° schmelzenden Eutektikums mit einem Gehalt von 0,33 Gewichtsprozenten Natrium. Da bei 50°, bei welcher Temperatur etwa die Elektrolyse durchgeführt wird, ein Amalgam mit 1 Proz. Natrium nach der Schmelzkurve schon Kristalle von $NaHg_4$

enthält und damit das Amalgam teigig wird, so wird man im Betriebe den Natriumgehalt wesentlich kleiner halten schon deswegen, weil jeweils ja nicht das gesamte Quecksilber, sondern nur die Oberfläche desselben das Natrium aufnimmt.

Der Nebenschluß der Schaukelzelle hat den Zweck, denjenigen Teil des Stromes, der in der Elektrolysierzelle der Amalgambildung verloren geht, auch in der Zersetzungszelle zu vernichten, um die Oxydation des Quecksilbers zu verhüten, d. h. bei 90 Proz. Stromausbeute muß man 90 Proz. des Gesamtstromes durch die Zersetzungszelle und 10 Proz. durch den Nebenschluß gehen lassen.

Es muß übrigens darauf hingewiesen werden, daß der Zweck der Schaltungen von *Castner* und *Kellner*, die EMK des galvanischen Elementes Amalgam/Natronlauge/Eisen im praktischen Betriebe für die Elektrolyse nutzbar zu machen, nicht erreicht wird. Mißt man in einer Schaukelzelle, wie dies von *Foerster* und *Mejdell* (376) geschehen ist, während der Elektrolyse die Klemmenspannung einerseits zwischen Graphitanode und Amalgamkathode, und anderseits in der Zersetzungszelle zwischen Amalgam und Eisen, so zeigt sich, daß in letzterer das Amalgam gegen das Eisen um 0,15—0,21 Volt positiver ist (vgl. auch 374). Würde das von *Castner* und *Kellner* angestrebte galvanische Element sich betätigen, so müßte, wie schon betont, das Potential des Amalgams gegenüber dem Eisen negativ sein. Die Tatsache, daß dies nicht der Fall ist, bedeutet, daß das Alkalimetall aus dem Amalgam nicht unter Spannungsgewinn in Lösung geht, sondern daß es zwangsweise durch den elektrolysierenden Strom unter Spannungsverbrauch aufgelöst wird. Die Ursache dieser Erscheinung ist der Umstand, daß, bei der hohen Stromdichte der Elektrolyse, das Amalgam an seiner Oberfläche sehr schnell an Alkalimetall verarmt, und das Nachdiffundieren des Alkalimetalles aus den inneren Schichten des Amalgams langsamer erfolgt, als dasselbe an der Oberfläche zur Stromlieferung verbraucht wird.

In Niagara Falls werden die *Castner*'schen Zellen der beschriebenen Anordnung mit 630 Ampère und 4,3 Volt Badspannung bei einer Temperatur des Elektrolyten von etwa 40° C betrieben. Die Lauge der Zersetzungszelle wird abgezogen, wenn sie ca. 24 Proz. $NaOH$ enthält. Die Stromdichte an den Graphitanoden beträgt etwa 0,16 Amp/qcm, jene am Quecksilber etwa 0,12 Amp/qcm. Die Stromausbeute wird zu 90 Proz. angegeben. Das bei der Elektrolyse an der Anode auftretende Gas enthält 97 Proz. Chlor, seine Hauptverunreinigung dürfte Wasserstoff sein. Außer in Niagara Falls ist die *Castner*'sche Schaukelzelle in Oldbury und Weston Point in England, sowie in Osternienburg bei Bernburg in Deutschland in Betrieb.

Die Druckluftzelle *Kellner's*. In der von *Kellner* bei der Bosnischen Elektrizitäts A.-G. in Jajce gebauten Anlage wird die Bewegung des Quecksilbers durch Druckluft bewirkt.

In Fig. 49 ist die Anordnung der *Kellner*'schen Druckluftzelle schematisch dargestellt. Der aus Beton bestehende Elektrolyseur B, der ca. 3,6 m lang und 1,1 m breit ist, wird durch zwei aus Zement bestehende

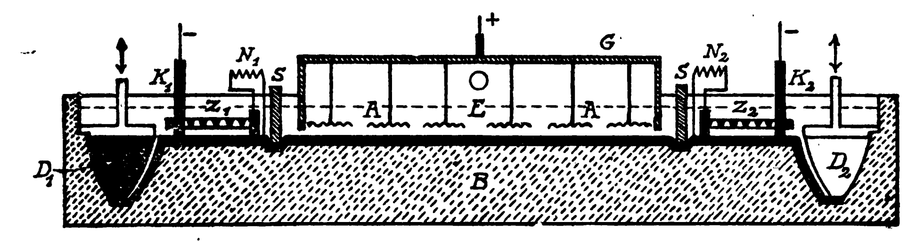


Fig. 49

Scheidewände S, die, unten etwas Spielraum lassend, in am Boden befindliche Nuten eingreifen, in drei Abteile zerlegt, von denen hier das mittlere E der elektrolytischen Bildung, die beiden äußeren Z_1 und Z_2 zur Zersetzung des Amalgams dienen. In der Chlorzelle E, die mit einer mit Gasabzugsrohr versehenen Glocke G bedeckt ist, hängen die aus Platindrahtnetz bestehenden Anoden, die horizontal angeordnet sind und in jeder Zelle aus über 500 einzelnen Teilelektroden bestehen. Die Kathoden K_1 und K_2 sind eiserne Roste, deren Stäbe, wie bei einem Feuerrost, oben breiter als unten sind, sie sind, wie bei der Schaukelzelle, durch die Nebenschlüsse N_1 und N_2 mit dem Quecksilber verbunden. Auch hier wird das Quecksilber abwechselnd von rechts nach links und von links nach rechts bewegt. Dies geschieht durch Druckluft. An den Außenseiten der Zersetzungszellen Z_1 und Z_2 sind tiefe Rinnen ausgespart, in welche die eisernen Druckgefäße D_1 und D_2 hineinpassen. Diese sind unten offen und oben mit einem Deckel versehen, durch den Rohre zum Einpressen bzw. Ablassen der Druckluft hindurchgeführt sind. Indem abwechselnd links und rechts in die Druckgefäße Luft eingepreßt wird, wird das Quecksilber abwechselnd von links nach rechts und umgekehrt durch die Zelle hindurchgetrieben. In Jajce gewinnt man in derartigen Apparaten 30—35prozentige Natronlauge und benutzt Zellen mit einer Kapazität bis zu 4000 Ampère.

β) Die Quecksilberverfahren mit rein chemischer Zersetzung des Amalgams.

Da der praktische Betrieb der nach der Schaltung von *Castner* und *Kellner* arbeitenden Zellen gelehrt hatte, daß es nicht gelingt, den Mehrbetrag an Spannung, den die elektrolytische Amalgambildung verlangt, bei der elektrochemischen Zersetzung des Amalgams nutzbar zu machen, daß vielmehr die letztere noch einer, wenn auch geringen Zusatzspannung bedurfte, so mußte sich das Quecksilberverfahren mit demselben Energieaufwand durchführen lassen, wenn man das Alkaliamalgam rein chemisch zersetzte. Das ist auch in der Tat der Fall, doch macht man auch bei dem nunmehr näher zu beschreibenden Quecksilberverfahren mit rein chemischer Amalgamzersetzung noch insofern von einer elektrochemischen Wirkung Gebrauch, als man das elektrolytisch gebildete Amalgam bei Gegenwart von Wasser über ein edleres Metall, z. B. Eisen, strömen läßt

und die hierbei auftretenden kurzgeschlossenen galvanischen Elemente benutzt, um die Amalgamzersetzung zu beschleunigen.

Die *Solvay*-Zelle. Bei den von der Firma *Solvay & Co.* benutzten Apparaten wird die Bildung und Zersetzung des Alkaliamalgams in räumlich voneinander getrennten Gefäßen vorgenommen. Die Anordnung ist in den Fig. 50a und 50b schematisch dargestellt.

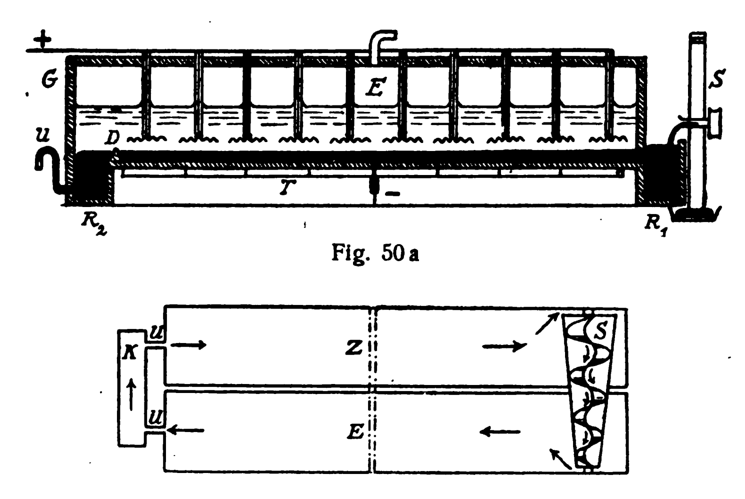


Fig. 50a

Fig. 50b

Der Elektrolyseur E (Fig. 50a und b) besteht aus einem langgestreckten mit Zement ausgekleideten Trog T, der schwach gegen die Horizontale geneigt aufgestellt ist, so daß das auf der Figur rechts aus der vertieften Rinne R_1 zugeführte Quecksilber im kontinuierlichen Strom über den Boden der Zelle strömt, die es links, indem es über den Damm D in die ebenfalls vertiefte Rinne R_2 überläuft, wieder verläßt. Durch den Boden der Zelle sind die Zuführungen des negativen Stromes, durch die über den Elektrolysierraum gespannte, mit Chlorabzug versehene Glocke G die Zuführungen des positiven Stromes gasdicht hindurchgeführt. Als Anoden dienen Platinnetze, die parallel zur Quecksilberoberfläche angeordnet sind. Der Elektrolyseur wird gleichgerichtet mit dem Quecksilber von konzentrierter Kochsalzlösung durchströmt. Das Amalgam gelangt nach Verlassen des Elektrolyseurs durch das Ueberlaufrohr U und die Rinne K in den Zersetzungsraum Z, der ebenfalls aus einem, in entgegengesetzter Richtung wie der Elektrolyseur, schwach geneigten langgestreckten Trog besteht, dessen Boden mit aufgerauhten Eisenplatten bedeckt ist. In ihm fließt das Amalgam von links nach rechts, während ihm Wasser entgegenströmt. Die Förderung des Quecksilbers aus der Zersetzungszelle in den Elektrolyseur geschieht bei den älteren *Solvay*-Apparaten durch ein Schöpfrad, bei den neueren durch eine Förderschnecke nach Art der archimedischen Schraube. Die Apparate, deren größte Typen 12000 Ampère bei einer Klemmenspannung von

5 Volt aufnehmen, liefern ebenfalls etwa 24prozentige Natronlauge. Die Stromdichte am Quecksilber beträgt 0,15—0,20 Amp/qcm. Derartige Zellen arbeiten in Jemeppe in Belgien, in Brescia in Italien und in Weston Point in England. In der letztgenannten Anlage benutzt man jedoch an Stelle der Platinanoden solche aus Graphit. In der Fabrik der Farbwerke vormals *Meister, Lucius & Brüning* in Gersthofen am Lech sind die dort lange betriebenen *Solvay*-Zellen neuerdings durch *Siemens-Billiter*-Zellen ersetzt (vgl. S. 211).

Die *Wildermann*-Zelle. Bei den bisher beschriebenen Typen des Quecksilberverfahrens war stets das Quecksilber auf dem Boden der Zelle als horizontale oder schwachgeneigte Elektrode angeordnet. Diese Anordnung bringt die Schwierigkeit mit sich, daß bei Verwendung von Anoden aus Kohle oder Graphit immer die Gefahr besteht, daß kleine Stückchen von den Anoden auf das Amalgam fallen und dessen Zersetzung schon in der Chlorzelle veranlassen. Aus diesem Grunde werden ja auch bei einigen der genannten Verfahren Anoden aus Platin benutzt. Man wird von diesen Störungen unabhängig, wenn man die Quecksilberelektroden vertikal anordnet. Die einzige Konstruktion dieser Art, die technisch betrieben wird, stammt von *Wildermann*.

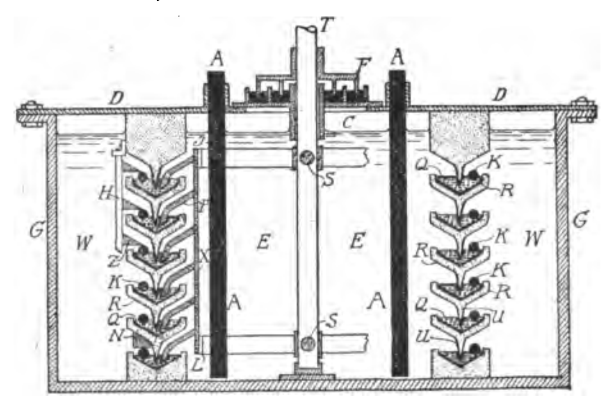


Fig. 51

Dieselbe ist in Fig. 51 schematisch abgebildet (377). Der zylindrische, mit Deckel D versehene Elektrolyseur G ist durch die ringförmig angeordneten Quecksilberrinnen R in zwei Räume geteilt, in den zylindrischen als Elektrolysierraum dienenden inneren Raum E und den diesen ringförmig umgebenden Zersetzungsraum W. Die Trennung der beiden Räume voneinander geschieht durch das Quecksilber Q, in welches jeweils der Rinnenfortsatz U eintaucht. Beim Betrieb des Apparates wird der Elektrolysierraum E von konzentrierter Kochsalzlösung durchströmt und der Zersetzungsraum W mit Wasser beschickt. Die Anoden A bestehen aus Graphit, zwischen ihnen und dem Quecksilber findet die Elektrolyse statt. Um das Quecksilber möglichst an Amalgam anzureichern und um das letztere gleichzeitig unter den Rinnenfortsätzen hindurch in den

Zersetzungsraum zu bringen, werden in dem Quecksilber auf der Innenseite der Rinnen fahnenförmige Rührer P hin- und herbewegt. Diese sitzen an den Stäben X, und von den letzteren ist eine Anzahl auf den Ringen L befestigt, die durch die Speichen S mit der Welle T verbunden sind. Die Welle T dreht sich nicht in einer Richtung, sondern führt in beiden Richtungen schwingende Drehungen aus derart, daß die Speichen S nicht an die Anoden A stoßen. Durch die Rührung des Quecksilbers wird einerseits bewirkt, daß alle Teile desselben mit Amalgam beladen und demgemäß Quecksilber gespart wird, anderseits wird dadurch immer ein Teil des Amalgams in die Außenseiten der Rinnen befördert. Hier findet die Zersetzung des Amalgams statt, die wesentlich beschleunigt wird durch die mit Eisendraht bewickelten Kohlestäbchen K, mit denen das Amalgam kurzgeschlossene galvanische Elemente bildet. Die Kohlestäbchen schwimmen auf dem Quecksilber und werden in ihrer Lage gehalten entweder durch die an den Haltern H sitzenden Zacken Z oder durch die an der Unterseite der Quecksilberrinnen befindlichen Nasen N.

Die *Wildermann*-Zelle wird nach den der Literatur entnommenen Angaben (378) in Einheiten bis zu 2200 Ampère gebaut. Am Quecksilber kann man mit Stromdichten bis zu 0,6 Ampère/qcm arbeiten, doch wird man mit Rücksicht auf die Klemmenspannung mit etwas niedrigeren Stromdichten die Elektrolyse durchführen, an der Anode beträgt die Stromdichte in der Regel 0,1 Amp/qcm, während die Klemmenspannung zu 5 Volt angegeben wird. Die Stromausbeute soll 97—98 Proz. betragen. Das Verfahren ist seit dem Jahre 1911 bei der Zellstofffabrik Waldhof in Mannheim in einer Anlage von 2500 PS im Betrieb, neuerdings wird es in einer weiteren Anlage der deutschen *Wildermann*-Werke in Mülheim (Ruhr) betrieben[1]).

c) Die Diaphragmenprozesse.

α) Theoretisches[2]).

Unterteilt man eine mit einer Chlorkaliumlösung gefüllte elektrolytische Zelle durch ein poröses, den Stromdurchtritt ermöglichendes, aber die Diffusion des Elektrolyten möglichst verhinderndes Diaphragma in einen Kathoden- und einen Anodenraum, so wird bei Elektrolyse an einer Eisenkathode und einer Kohlenanode an der Kathode Alkali gebildet und Wasserstoff entwickelt, an der Anode Chlor in Freiheit gesetzt. Nimmt man an, daß das Diaphragma die Diffusion des Alkalis in den Anodenraum und jene des gelösten Chlors in den Kathodenraum vollständig verhindert, so könnte das kathodisch gebildete Alkali quantitativ gewonnen werden, wenn die Hydroxylionen desselben bei der Elektrolyse gar nicht an der Stromleitung teilnehmen würden, d. h. wenn der Stromtransport aus dem

---

[1]) Eine Zusammenstellung anderer technischer Vorschläge zur Durchführung des Quecksilberverfahrens findet man in Askenasy, Technische Elektrochemie 2, 100—178 (1916).

[2]) Nach Foerster und Jorre (379), vgl. auch Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, 2. Aufl. (1915), 645.

Kathoden- in den Anodenraum ausschließlich von den Chlorionen besorgt würde. Diese Annahme trifft jedoch nicht zu, vielmehr beteiligen sich die OH′ des gebildeten Alkalis in erheblichem Umfange am Stromtransport, gelangen so in den Anodenraum und werden dort verbraucht, indem sie sich mit dem von der Lösung an der Anode aufgenommenen Chlor umsetzen. Hierdurch wird sowohl die Stromausbeute an Alkali, wie jene an Chlor vermindert.

Man kann diese Ausbeuteverluste, wie *Foerster* und *Jorre* (379) gezeigt haben, folgendermaßen berechnen: Zwei Elektrolyte, in unserm Falle KCl und KOH, nehmen an der Ueberführung einer bestimmten Elektrizitätsmenge im Verhältnis ihrer spezifischen Leitfähigkeiten teil. Wir wollen annehmen, daß ursprünglich, bevor kathodisch gebildetes Alkali in die Nähe des Diaphragmas gelangt ist, ein Aequivalent Chlorkalium erforderlich ist, um eine bestimmte Elektrizitätsmenge durch einen dem Diaphragma parallelen Querschnitt des Elektrolyten hindurch zu transportieren. Es wird dann, wenn in diesem Querschnitt des Elektrolyten Alkali aufgetreten ist, dieses sich am Stromtransport beteiligen, und zwar sei angenommen, daß beim Durchgang der bestimmten Elektrizitätsmenge x Aequivalente Alkali am Stromtransport teilnehmen, so daß nur noch 1 — x Aequivalente KCl durch den Strom überführt werden. Bezeichnet man mit $\varkappa_1$ die spezifische Leitfähigkeit des Chlorkaliums, mit $\varkappa_2$ jene des Kaliumhydroxydes in der angewandten Lösung, so besteht angenähert die Beziehung

$$\frac{1-x}{x}=\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} \qquad (1)$$

und wenn c_1 die Konzentration, γ_1 den Dissoziationsgrad, $\Lambda_{\infty 1}$ die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung für das Chlorkalium, $\varkappa_2$, γ_2 und $\Lambda_{\infty 2}$ die entsprechenden Werte für das Kaliumhydroxyd bedeuten, so gilt nach Erörterungen, die wir früher (S. 15) angestellt haben:

$$\varkappa_1 = c_1 \cdot \gamma_1 \cdot \Lambda_{\infty 1}$$
$$\varkappa_2 = c_2 \cdot \gamma_2 \cdot \Lambda_{\infty 2}$$

und somit

$$\frac{1-x}{x}=\frac{c_1 \cdot \gamma_1 \cdot \Lambda_{\infty 1}}{c_2 \cdot \gamma_2 \cdot \Lambda_{\infty 2}}. \qquad (2)$$

Aus Gleichung (2) folgt:

$$x=\frac{1}{1+\dfrac{c_1 \cdot \gamma_1 \cdot \Lambda_{\infty 1}}{c_2 \cdot \gamma_2 \cdot \Lambda_{\infty 2}}}. \qquad (3)$$

Folgen wir zunächst der schon oben gemachten Annahme, daß im Anfang der Elektrolyse das Chlorkalium allein den Stromtransport durch das Diaphragma besorgt, so wandern, wenn wir mit n die Ueberführungszahl des Chlorions im Chlorkalium bezeichnen, in dem Zeitintervall, in dem an der Kathode ein Aequivalent Alkali entsteht, nur n Aequivalente Chlorionen aus dem Kathodenraum aus, während 1 — n Kaliumionen in

denselben einwandern. Es sind also im Kathodenraum n Aequivalente $K^{\cdot}$ von Cl' verlassen und $1 - n$ Aequivalente $K^{\cdot}$ eingewandert, so daß insgesamt ein Aequivalent $K^{\cdot}$ zur Verfügung steht, das mit dem kathodisch gebildeten OH' ein Aequivalent KOH erzeugt. Da nun auf ein Aequivalent gebildeten Kaliumhydroxydes nur n Aequivalente Cl' den Kathodenraum verlassen, so nimmt in diesem während der Elektrolyse die Konzentration des Alkalis schneller zu, als jene des Chlorides abnimmt.

Nehmen wir andrerseits an, daß der Stromtransport durch das Diaphragma ausschließlich durch das Alkalihydroxyd besorgt wird und bezeichnen wir die Ueberführungszahl des Kaliumhydroxydes mit n', so werden in dem Zeitintervall, in dem ein Aequivalent KOH kathodisch gebildet wird, n' Aequivalente OH' aus dem Kathodenraum auswandern und die Stromausbeute A beträgt:

$$A = 1 - n'. \qquad (4)$$

Der tatsächliche Verlauf des Stromtransportes liegt zwischen den beiden diskutierten Extremen, indem sowohl das Chlorid wie das Hydroxyd einen Teil des Stromes überführen. Ist, wie oben angenommen, vom Hydroxyd pro ein Aequivalent gebildetes KOH der Bruchteil x am Stromtransport beteiligt, so ist die Stromausbeute an Alkali

$$A = 1 - x\,n'. \qquad (5)$$

Setzt man den oben [Gleichung (3)] errechneten Wert von x in Gleichung (5) ein, so erhält man:

$$A = 1 - \frac{n'}{1 + \frac{c_1 \cdot \gamma_1 \cdot \Lambda_{\infty_1}}{c_2 \cdot \gamma_2 \cdot \Lambda_{\infty_2}}}. \qquad (6)$$

Nun kann man, da KCl und KOH ungefähr denselben Dissoziationsgrad besitzen, angenähert schreiben: $\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = 1$. Da außerdem Λ_{∞_1} und Λ_{∞_2} durch Leitfähigkeitsmessungen bekannt sind, kann man setzen: $\frac{\Lambda_{\infty_1}}{\Lambda_{\infty_2}} = a$,

so daß man erhält: $$A = 1 - \frac{n'}{1 + a\frac{c_1}{c_2}}. \qquad (7)$$

Die Gleichung (7) gibt die Stromausbeute für den Moment, in dem am Diaphragma das Konzentrationsverhältnis $\frac{c_1}{c_2}$ vorliegt. Hierin bedeutet c_1 die Konzentration an Chlorid, c_2 jene an Hydroxyd. Da c_2 mit der Dauer der Elektrolyse wächst und c_1 kleiner wird, so nimmt mit der Zeit die Stromausbeute an Alkali ab. Diese von der Theorie geforderten Verhältnisse werden durch den Versuch bestätigt, wie die in Tabelle XXIX zusammengestellten, von *Foerster* und *Jorre* bei der Elektrolyse einer Chlorkaliumlösung in einem Diaphragmenapparat gewonnenen Ergebnisse zeigen.

Tabelle XXIX.

Zeitabschnitt des Versuchs	Mittlere Stromausbeute in dem betreffenden Zeitabschnitt Proz.	c_1	c_2	A ber. in Proz. Ende des Zeitabschnittes
		in Grammäquivalenten in 100 ccm		
Die ersten 2 Stunden	88,06	0,2382	0,0418	81,3
Die zweiten 2 Stunden	69,30	0,2224	0,0754	70,4
Die dritten 2 Stunden	66,50	0,2096	0,1071	62,6
Die vierten 2 Stunden	58,02	0,2066	0,1331	55,0

Aus Tabelle XXIX geht hervor, daß die nach Formel (7) berechneten Stromausbeuten annähernd mit den experimentell gefundenen Werten übereinstimmen. Man sieht die starke Abhängigkeit der Stromausbeute an Alkali von der Alkalikonzentration und erkennt, daß beim Diaphragmenprozeß das Alkali mit guter Stromausbeute nur in Gegenwart eines Ueberschusses von Chlorid gewonnen werden kann. Man kann weder eine hohe Alkalikonzentration, noch eine weitgehende Ueberführung des Chlorides in Alkali erzielen, sofern die Stromausbeute nicht zu klein werden soll. Der Prozeß liefert eine an Alkali verdünnte, chloridreiche Lauge, die man durch Eindampfen und Auskristallisieren des Chlorides auf konzentrierte Lauge verarbeiten muß.

Setzt man in Formel (7) die Zahlenwerte für n, und a für Natronlauge und Kalilauge für eine Temperatur von 18° ein, so erhält man:

$$A_{NaOH} = 1 - \frac{0,82}{1 + 0,501 \frac{c_1}{c_2}} \qquad (8)$$

$$A_{KOH} = 1 - \frac{0,74}{1 + 0,545 \frac{c_1}{c_2}}. \qquad (9)$$

Man sieht ohne weiteres, daß bei Zimmertemperatur Kalilauge mit besserer Stromausbeute durch den Diaphragmenprozeß gewonnen werden kann als Natronlauge. Mit steigender Temperatur nähern sich die Ueberführungszahlen aller Anionen dem Werte 0,5, diesem Werte strebt also auch n' in Formel (7) zu, während a sich 1 nähert. Mit wachsender Temperatur nimmt also auch A zu und die Unterschiede zwischen A_{NaOH} und A_{KOH} verschwinden allmählich. Man hat also ein Interesse daran, den Diaphragmenprozeß bei höherer Temperatur auszuführen, zumal dadurch auch die Badspannung herabgesetzt wird.

Auch die anodische Stromausbeute an Chlor ist, wie wir schon oben gesehen haben, keineswegs die theoretische. Der Umstand, daß Hydroxylionen in den Anodenraum einwandern, führt dazu, daß in der Nähe der Anode Bildung von Hypochlorit eintritt, dessen Anionen in geringem Umfange anodisch entladen werden. Hierdurch wird die

Stromausbeute an Chlor herabgesetzt, während gleichzeitig Sauerstoff entwickelt und Chlorat erzeugt wird. Betreibt man den Diaphragmenprozeß an Kohleanoden, so werden auch die Hydroxylionen an der Anode direkt entladen unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäure und Sauerstoffentwicklung. Es wird also die Lösung in unmittelbarer Nähe der Anode sauer, und da an einer Kohleanode die Sauerstoffentwicklung immer die Kohle unter Entstehen von Kohlendioxyd angreift, so besteht das Anodengas neben viel Chlor aus Sauerstoff und Kohlendioxyd. Der Gehalt des Anodengases an Sauerstoff und Kohlendioxyd wird um so größer, je mehr Hydroxylionen an der Anode entladen werden, und da deren Menge mit der Alkalikonzentration im Kathodenraum zunimmt, so sieht man, daß auch die anodische Ausbeute an Chlor und dessen Reinheit von der Alkalikonzentration im Kathodenraum abhängt. Man darf also nicht allein wegen der kathodischen Stromausbeute an Alkali, sondern auch mit Rücksicht auf die anodische Chlorausbeute und die Haltbarkeit der Anoden beim Diaphragmenprozeß die Alkalikonzentration im Kathodenraum nicht zu hoch ansteigen lassen.

Der Gehalt des an Kohleanoden gewonnenen Chlors an Kohlendioxyd ist auch deswegen besonders unangenehm, weil man das kohlendioxydhaltige Chlor nicht unmittelbar zur Chlorkalkdarstellung verwenden kann, da die Kohlensäure aus dem Chlorkalk unterchlorige Säure in Freiheit setzt. Man muß deshalb das Chlor durch Leiten über Chlorkalkabfälle, bevor man es in die Chlorkalkkammern schickt, von Kohlendioxyd befreien.

Die mannigfachen Nachteile, welche die Verwendung von Kohleanoden für den Diaphragmenprozeß bietet, haben die chemische Fabrik *Griesheim-Elektron* veranlaßt, hierfür Magnetitanoden einzuführen. Dieselben werden gewonnen, indem man Eisenoxyd im elektrischen Ofen schmilzt. Dieses geht dabei in Eisenoxyduloxyd über, das in zylindrische Formen gegossen wird. Nachdem an den Wänden der Formen eine Schicht von 0,5 — 1 cm erstarrt ist, wird der übrige noch flüssige Inhalt ausgegossen, so daß eine röhrenförmige unten geschlossene Elektrode resultiert. Diese wird innen verkupfert und mit einer Kupferzuleitung versehen. Die Magnetitanoden werden von Chlor und Sauerstoff nicht angegriffen, sie haben sich beim Diaphragmenprozeß gut bewährt.

β) Das Griesheimer Diaphragmenverfahren.

Der älteste Diaphragmenprozeß zur Gewinnung von Alkali und Chlor, der auch heute noch das im größten Umfange angewandte elektrolytische Verfahren zur Darstellung dieser Stoffe ist, wurde von der chemischen Fabrik Griesheim-Elektron ausgearbeitet. Bei dem Verfahren wird zur Herstellung der Diaphragmen die im D. R. P. 34888 niedergelegte Entdeckung von *Breuer* benutzt, nach der es gelingt, durchlässige und haltbare Diaphragmen aus Zement dadurch herzustellen, daß man eine Mischung von Zement, Kochsalzlösung uud Salzsäure, der etwas feingemahlenes Salz zugesetzt wird, in Platten gießt und erhärten läßt.

Beim Erhärten der Platten kristallisiert das Salz aus, und es resultiert nach dem Auslaugen der Platten mit Wasser ein gegen Alkali und Chlor beständiges feinporiges Diaphragma. Derartige Diaphragmen werden verwandt, um Anoden- und Kathodenraum voneinander zu trennen. Die Apparatur, mit der das Diaphragmenverfahren betrieben wird, ist nach den Angaben von *Scheidt* (380) folgende: Die den Anodenraum bildende Zelle besteht aus einem mit Zement umkleideten Eisengerippe, das aus Winkeleisen zusammengesetzt ist und in dessen Wände in der aus Fig. 52 ersichtlichen Weise die Diaphragmenplatten D, die etwa 1 cm dick sind, eingesetzt werden.

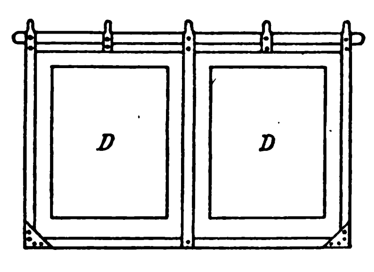


Fig. 52

Die Anodenzelle, die etwa 1,1 m lang, 0,75 m breit und 1 m hoch ist, und in Fig. 53 im Vertikalschnitt, in Fig. 54 im Horizontalschnitt dargestellt ist, ist oben mit einem Deckel aus Zement verschlossen, durch den das aus Steinzeug bestehende Chlorableitungsrohr Cl, sowie die Schäfte von 6 aus Kohle bestehenden Anodenplatten A, bzw. eine größere Zahl von Magnetitanoden, hindurchgeführt sind.

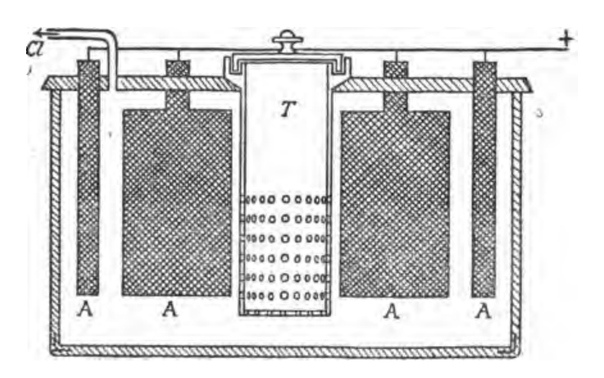


Fig. 53

Außerdem ist in den Deckel der Salztopf T eingesetzt, dessen Wände durchlöchert sind, und der mit Chlorkalium bzw. Kochsalz gefüllt wird, um die Anodenlösung gesättigt zu halten.

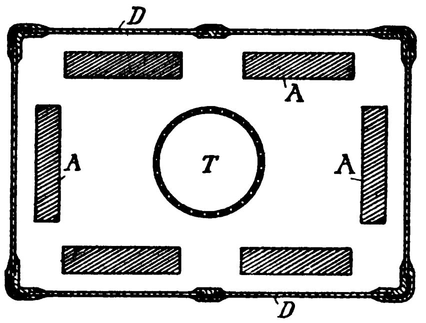


Fig. 54[1])

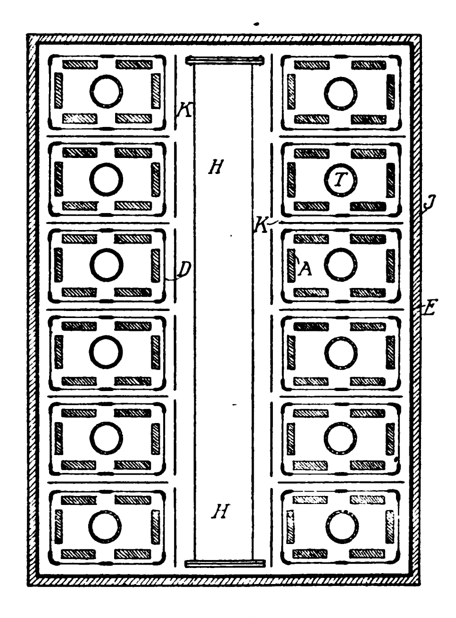


Fig. 55[2])

Je 12 solcher Anodenzellen werden (siehe Fig. 55) in zwei Reihen zu je 6 in die aus starkem Eisenblech hergestellte Kathodenwanne E, die etwa 4,8 m lang, 3,3 m breit und 1 m tief ist, eingehängt. Fig. 55 gibt den Horizontalschnitt der ganzen Anordnung. Die Wanne E, die mit einem Wärmeschutz J aus Kieselgur umkleidet ist, dient gleichzeitig als Kathode, außerdem sind zwischen und an den Innenseiten der Anodenzellen noch die Eisenblechkathoden K angebracht.

Auf dem Boden der Wanne E liegt das weite Heizrohr H, das von Abdampf durchströmt wird und den Elektrolyten erwärmt. Oben ist der

[1]) Nach Askenasy, Technische Elektrochemie **2**, 183.
[2]) Nach Askenasy, Technische Elektrochemie **2**, 181.

Apparat mit einem gasdichten Deckel versehen, durch den das Gasaustrittsrohr sowie ein Fülltrichter zum Füllen des Kathodenraumes mit Chloridlösung hindurchgeführt ist. Am Boden der Wanne befindet sich ein Ablaßstutzen für die alkalihaltige Chloridlösung.

In jedem Bade sind sämtliche Anoden parallel geschaltet, man arbeitet bei etwa 80^0 mit einer anodischen Stromdichte von 0,02 Amp/qcm, die Anodenfläche erlaubt, jedem Bade 2500 Ampère zuzuführen. Die Klemmenspannung beträgt bei Verwendung von Kohleanoden etwa 3,6 Volt, so daß man bei einer Maschinenspannung von 110 Volt 30 Bäder hintereinander schalten kann. Im Anodenraum wird durch den Salztopf die Chloridlösung gesättigt gehalten, dem Kathodenraum wird 2,7-normale Chloridlösung zugeführt und so lange elektrolysiert, bis die Konzentration der Alkalilauge 1,1—1,2 n beträgt. Darauf wird die Kathodenlauge, die dann noch etwa 2 n an Chlorid ist, abgezogen. Man erreicht auf diese Weise eine Stromausbeute von 80—84 Proz. Bei Verwendung von Anoden aus Magnetit ist die Klemmenspannung um etwa 0,4 Volt höher als an Kohleanoden.

Ebenso wie beim Quecksilberverfahren kann man auch beim Diaphragmenprozeß nur ganz reine Lösungen der Chloride verwenden. Man muß deshalb aus den Lösungen die Kalzium- und Magnesiumsalze vor der Elektrolyse durch Sodazusatz, die Sulfate durch Zufügung von Chlorbarium entfernen.

Der Griesheimer Diaphragmenprozeß wird an verschiedenen Stellen in Deutschland, ferner in Rußland, Spanien und Frankreich in großem Umfange betrieben. Im Jahre 1908 wurde der Umfang der Anlagen auf 33000 PS angegeben, von denen ein Teil auf Chlorkalium und ein Teil auf Chlornatrium entfiel.

γ) Verfahren mit vertikalen Filterdiaphragmen.

Ein offenbarer Nachteil des Griesheimer Diaphragmenprozesses ist der Umstand, daß es sich hierbei um ein diskontinuierliches Verfahren handelt, da jeweils der Kathodenraum mit frischer Chloridlösung beschickt wird, die dann abgelassen werden muß, wenn sie genügend mit Alkalihydroxyd angereichert ist. Bei diesem Ablassen und Füllen des Kathodenraumes muß jedesmal der Strom an dem betreffenden Bade abgestellt werden. Man ist aus diesem Grunde bestrebt gewesen, Verfahren ausfindig zu machen, bei denen man in kontinuierlichem Strome dem Anodenraume die Chloridlösung zuführen und im Kathodenraum die Alkalilauge abziehen konnte, ohne daß hierfür eine Stromunterbrechung notwendig wäre. Will man bei derartigen Verfahren Anoden- und Kathodenraum durch ein Diaphragma voneinander trennen, so muß dieses so beschaffen sein, daß es das Durchströmen der Flüssigkeit ermöglicht. Hierfür sind die Zementdiaphragmen des Griesheimer Verfahrens nicht geeignet, da sie dem Flüssigkeitsdurchtritt einen zu großen Widerstand entgegensetzen. Die Bewegung der Flüssigkeit in der Richtung von der Anode zur Kathode verhindert auch das Vordringen

der Hydroxylionen von der Kathode und vermindert so die hierdurch veranlaßten Ausbeuteverluste. Diaphragmen, welche den Durchtritt des Elektrolyten gestatten, bezeichnet man als Filterdiaphragmen. Dieselben sind bei den technisch betriebenen Apparaturen entweder horizontal oder vertikal angeordnet. Wir wollen zunächst die Zellen mit vertikalen Filterdiaphragmen erörtern.

Zelle von *Hargreaves* und *Bird*. Die älteste, mit vertikalen Filterdiaphragmen versehene Zellenkonstruktion stammt von *Hargreaves* und *Bird*, sie ist in Fig. 56 im Vertikalschnitt schematisch skizziert.

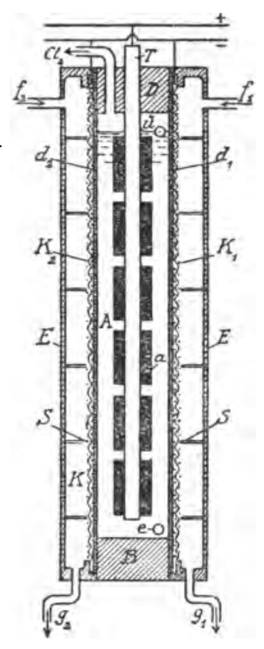


Fig. 56

Der Anodenraum A besteht aus einer langgestreckten schmalen parallelepipedischen Tasche von 3 m Länge, 1,6 m Höhe und 38 cm Breite, sein Deckel D, sein Boden B und die in der Figur nicht sichtbaren vertikalen Schmalseiten bestehen aus Zement bzw. Beton, seine Breitseiten werden von den Filterdiaphragmen d_1 und d_2 gebildet. Diese bestanden früher aus mit Silikaten imprägnierter Asbestpappe, werden aber neuerdings aus einer Zement-Asbest-Komposition hergestellt, ihre Dicke wird zu 4 mm angegeben. Die Diaphragmen werden in ihrer Lage gehalten durch die aus Kupferdrahtnetz bestehenden Kathoden K_1 und K_2, die ihrerseits durch Stützen S gehalten sind, die von den den Kathodenraum bildenden Eisendeckeln E angepreßt werden. Die Anodenelemente a, die aus Retortenkohle oder auch aus Graphit bestehen, sind auf einem Metallträger T befestigt, der seinerseits durch einen Schutz-

anstrich vor Chlorangriff geschützt ist. Die Chloridlösung tritt in den Anodenraum bei e ein, und ein Teil derselben verläßt ihn durch den Ueberlauf ü. Der Kathodenraum K ist leer. Infolgedessen sickert durch den hydrostatischen Druck ein Teil der Anodenlösung durch die Diaphragmen und benetzt so die Kathoden. Das kathodisch gebildete Alkali wird durch ein Gemenge von Wasserdampf und Kohlensäure, das gleichzeitig die Zelle heizt und bei f_1 und f_2 eingeblasen wird, in Sodalösung überführt, die den Kathodenraum durch im Boden befindliche Ablaufstutzen g_1 und g_2 verläßt.

Die Produkte des Verfahrens von *Hargreaves* und *Bird* sind also Chlor und Soda. Man arbeitet bei einer Temperatur von 85⁰ und muß bei einer Stromdichte von 0,028 Amp/qcm eine Badspannung von 4,2 Volt aufwenden. Dabei erzeugt man mit 92 Proz. Stromausbeute an der Anode 97—98 prozentiges Chlor, an der Kathode eine 15 prozentige Sodalösung. Die beschriebene Zelle nimmt 2000—2200 Ampère auf, doch sind auch Zellen mit einer Kapazität von 3100 Ampère im Betrieb.

Zelle von *Townsend*. Die Zelle von *Hargreaves* und *Bird* liefert wohl hohe Stromausbeuten, doch arbeitet sie deswegen unrationell, weil sie an Stelle des Aetznatrons Soda als kathodisches Produkt liefert. Das Einblasen der Kohlensäure in den Kathodenraum scheint aber notwendig zu sein, um einerseits das Vordringen der Hydroxylionen in den Anodenraum zu verhindern und damit die hohe Stromausbeute zu gewährleisten, anderseits geschieht es wohl auch im Interesse der Haltbarkeit der Diaphragmen. Das gleiche Ziel wird in der von der Hooker Elektrochemical Co. in Niagara Falls in Amerika betriebenen *Townsend*zelle dadurch erreicht, daß der Kathodenraum mit Petroleum gefüllt ist. In der *Townsend*-Zelle wird also nicht Soda, sondern Natronlauge bzw. Kalilauge produziert.

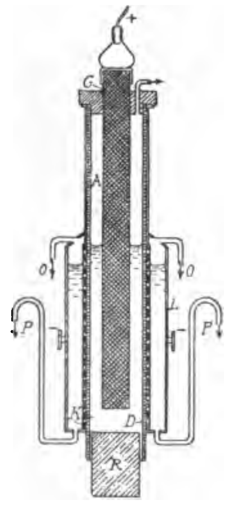



Fig. 57

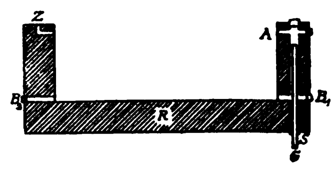


Fig. 58

Die technische Konstruktion der *Townsend*-Zelle, die in manchen Punkten der Zelle von *Hargreaves* und *Bird* ähnlich ist, ist in den Fig. 57—59 wiedergegeben. Der Anodenraum A (Fig. 57) besteht wiederum aus einer langgestreckten, parallelepipedischen Tasche, deren Boden und vertikalen Schmalseiten von dem U-förmigen Zementrahmen R (Fig. 58) gebildet werden, während die Breitseiten die Diaphragmen D (Fig. 57) ausfüllen.

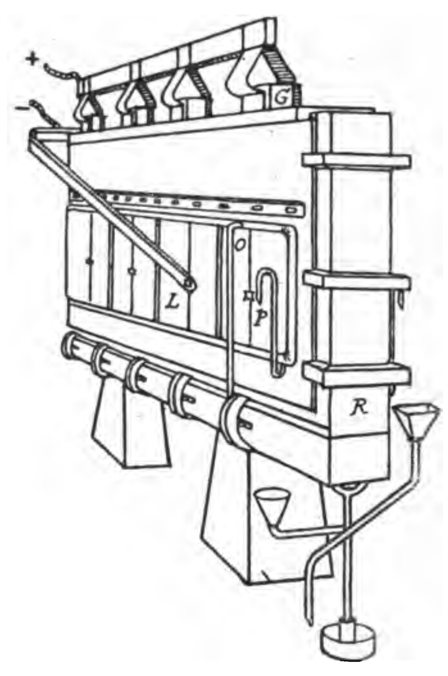


Fig. 59

Die Anoden bestehen aus Graphitplatten G. Der Zementrahmen R (Fig. 58) ist von einer Anzahl von Kanälen durchzogen. Durch den Kanal Z wird dem Anodenraum frische Chloridlösung zugeführt, die teilweise durch das Glasrohr G, das mit Hilfe des Gummistopfens S in den vertikalen Kanal rechts verschiebbar eingesetzt ist, wieder abläuft. Die am Boden des Rahmens befindlichen Kanäle B_1 und B_2 stellen einerseits (B_1) die Verbindung zwischen Ueberlaufrohr G und Anodenraum her, anderseits dienen sie wohl auch zum Reinigen des Anodenraumes. Der Kanal A endlich ist das Chlorableitungsrohr. Die Diaphragmen D (Fig. 57), die die Breitseiten des Anodenraumes ausfüllen, bestehen aus Asbestgewebe, dessen Poren nach einem Patent *Baekeland's* mit einem Gemisch von Eisenoxyd, Asbestfasern und frisch gefälltem Ferrihydroxyd ausgestrichen sind. Die Diaphragmen werden durch die aus perforiertem Eisenblech hergestellten Kathoden K gehalten. Die

letzteren werden in der aus Fig. 59 ersichtlichen Weise durch eiserne Krampen an dem Zementrahmen R festgeklemmt, die Dichtung zwischen Zement und Kathoden erfolgt durch eine Zwischenlage von Gummi. Die Kathoden sind mit den den Kathodenraum abschließenden Eisendeckeln L leitend verbunden. Der negative Strom wird den Deckeln L zugeführt. Der hydrostatische Druck, der durch die Niveaudifferenz zwischen Alkalichloridlösung im Anodenraum und Petroleum im Kathodenraum besteht, treibt die Chloridlösung durch das Diaphragma an die Kathode, wo sie in Alkali übergeht. Die gebildete Alkalilauge sinkt sofort in dem Petroleum nach unten und fließt durch die Ueberläufe P ab. Der kathodisch entwickelte Wasserstoff verläßt den Kathodenraum durch die Gasaustrittsrohre O.

Es wurden ursprünglich Zellen mit einer Kapazität von 2000 bis 2200 Ampère betrieben, die etwa 2,4 m lang, 0,9 m hoch und 30 cm breit waren. Sie lieferten mit einer mittleren Spannung von 4,5 Volt bei einer anodischen Stromdichte von 0,13—0,16 Amp/qcm mit einer für Alkali und Chlor gleichen Stromausbeute von 95—96 Proz. Laugen, die 150—200 g NaOH (3,75—5 n) und etwa die gleiche Menge Kochsalz im Liter enthielten. Durch die Stromwärme wurde die Temperatur im Elektrolyseur auf 70° gehalten. Das Anodenchlor enthielt nur 2 Proz. Kohlendioxyd. Neuerdings sind größere Zellen mit einer Kapazität bis zu 16500 Ampère in Betrieb genommen (381).

Mac Donalds Zelle. Die Betriebsdaten der *Townsend*-Zelle zeigen, daß dieselbe die Gewinnung von Alkali und Chlor mit hoher Stromausbeute gestattet. Dies ist deswegen der Fall, weil das im Kathodenraum befindliche Petroleum das kathodisch gebildete Alkali sofort nach der Bildung von der Kathode entfernt. Bei einer älteren, auch in Amerika angewandten Zelle von *Mac Donald*, die ebenfalls mit vertikalen Filterdiaphragmen arbeitet, ist der Kathodenraum soweit mit Alkalilauge angefüllt, daß in ihm das Flüssigkeitsniveau niedriger steht als im Anodenraum, dem die Chloridlösung zugeführt wird. Infolgedessen fließt auch hier die Chloridlösung aus dem Anodenraum durch das Diaphragma in den Kathodenraum, während aus letzterem die Alkalilösung kontinuierlich abgehebert wird. Doch genügt diese Strömung nicht, um das Vordringen der Hydroxylionen zur Anode zu verhindern, so daß nur eine Stromausbeute von 82 Proz. erzielt wird[1]).

Die *Finlay*-Zelle. Bei den bisher erörterten mit Filterdiaphragmen arbeitenden Verfahren sollte die Bewegung der Lösung aus dem Anoden- in den Kathodenraum und die rasche Entfernung des Alkalis von der Kathode verhindern, daß Hydroxylionen zur Anode wandern. Dieses Ziel wird praktisch im weitgehenden Maße erreicht beim *Townsend*-Verfahren, jedoch auch hier nicht vollständig. Stets werden bei dem genannten Verfahren kleine Mengen von Hydroxylionen in den Anodenraum wandern und dort Hypochlorit bzw. Chlorat bilden, und stets werden die letztgenannten Verbindungen mit der Anodenlösung in die

[1]) Näheres über die Mac Donald-Zelle siehe z. B. (381), S. 28.

Kathodenlösung gelangen und diese verunreinigen. Auf einem prinzipiell neuen Wege hat *Finlay* diese Störungen auszuschalten versucht, indem er den Raum zwischen Anode und Kathode durch Zwischenschalten von zwei Filterdiaphragmen in drei Abteile unterteilt, deren mittelstem er die Chloridlösung zuführt. Seine Anordnung ist in Fig. 60 schematisch dargestellt (382, 383).

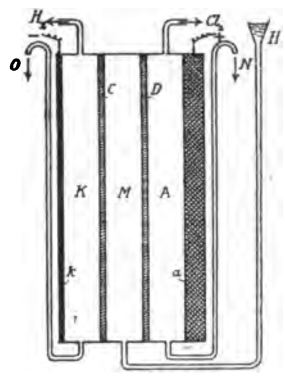


Fig. 60

Durch das aus Leinwand bestehende Kathodendiaphragma C und das aus präpariertem Asbest bestehende Anodendiaphragma D ist die Zelle in den Kathodenraum K, den Mittelraum M und den Anodenraum A unterteilt. Die konzentrierte Salzlösung wird durch das Zuführungsrohr H dem Mittelraum M zugeführt. Dieselbe fließt durch die Diaphragmen C und D in den Kathoden- und Anodenraum und verläßt nach der Elektrolyse durch die Ueberlaufrohre O und N diese Räume. Die Durchflußgeschwindigkeit der Lösung wird außer durch die Durchlässigkeit der Diaphragmen durch die Niveaudifferenz bestimmt, die die Lösung zwischen dem Zuführungsrohr H und den Ueberlaufrohren O und N aufweist. Man ist also in der Lage, durch die Regelung der Durchflußgeschwindigkeit auch die Konzentration der an der Kathode erzeugten Alkalilauge zu regulieren. Die letztere verläßt die Zelle durch O, die Anodenlösung durch N.

Auf die technische Anordnung der *Finlay*zelle braucht hier nicht eingegangen zu werden, da sie, wie es scheint, technisch noch nicht im größeren Umfange angewendet wird. Es sei nur bemerkt, daß eine Anzahl der in Fig. 60 skizzierten Elektrolyseur-Elemente nach Art einer Filterpresse zusammengesetzt werden, so daß die Anoden und Kathoden doppelseitig wirken. Die ersteren a bestehen aus Acheson-Graphitplatten, die letzteren k aus Eisenblech.

Die Zelle liefert bei einer Laugentemperatur von 30—35 ⁰ und bei Verwendung gesättigter Kochsalzlösung bei einer Stromdichte von 0,02 Amp/qcm und 3 Volt Spannung eine 2n-alkalische Kathodenlösung mit 98—99 Proz. Stromausbeute und bei verringerter Durchflußgeschwindigkeit 3—4fach normale Lauge mit 85—90 Proz. Stromaus-

beute. Das Anodenchlor soll 99,4 Proz. Chlor und nur Spuren von Kohlendioxyd und Sauerstoff enthalten.

Die angegebenen Ausbeutezahlen sind sehr günstig, doch wird die technische Brauchbarkeit der *Finlay*-Zelle von *Nußbaum* bezweifelt [383][1]).

δ) Verfahren mit horizontalen Filterdiaphragmen.

Der geringe hydrostatische Druck, der bei den Zellen mit vertikalen Filterdiaphragmen zwischen Anoden- und Kathodenraum herrscht, zwingt dazu, dünne Diaphragmen zu verwenden, die einerseits nur eine begrenzte Haltbarkeit besitzen und anderseits nicht an allen Stellen eine gleichmäßige Flüssigkeitsbewegung in der Richtung von der Anode zur Kathode gewährleisten, so daß Ausbeuteverluste durch Einwanderung von Hydroxylionen in den Anodenraum nicht zu vermeiden sind.

Die Diaphragmenzelle *Billiter's*. Es muß deshalb als ein großer technischer Fortschritt bezeichnet werden, daß es *Billiter* gelang, Horizontaldiaphragmen zu konstruieren, die ermöglichen, die elektrolytische Darstellung von Alkali und Chlor unter Verwendung von horizontalen Filterdiaphragmen zu betreiben, wobei die Chloridlösung durch das Diaphragma unter der Wirkung der Schwere in den leeren Kathodenraum heruntertropft.

Die Form, in der die Diaphragmenzelle *Billiter's*, deren technische Ausführung die Firma *Siemens & Halske* übernommen hat, angewendet wird, ist aus den Figuren 61a und 61b ersichtlich.

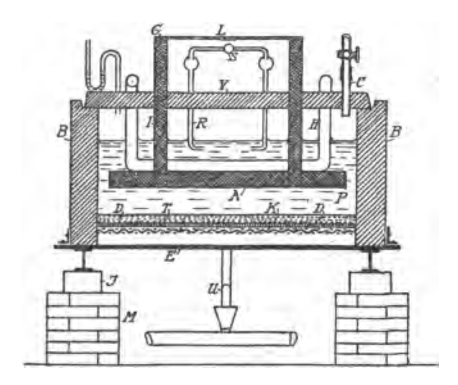


Fig. 61a[2])

Fig. 61a gibt den Vertikalschnitt durch die Zelle in der Querrichtung, Fig. 61b jenen in der Längsrichtung. In die flache Eisenwanne E sind die aus Beton oder aus Granitplatten B bestehenden Zellenwände eingesetzt, die den Anodenraum umgeben, der oben durch den Deckel V abgeschlossen ist. Unten wird der Anodenraum durch das Asbesttuch T

---

[1]) Weitere Literatur über die Finlay-Zelle (384).
[2]) Nach Billiter, Zeitschr. f. Elektroch. **23**, 333 (1917).

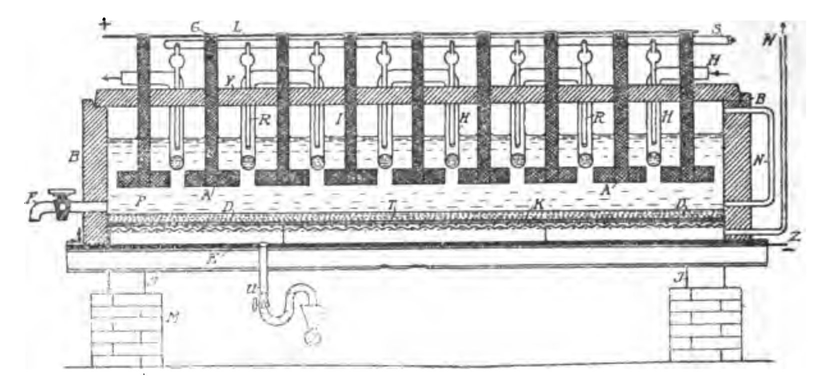


Fig. 61b[1])

begrenzt, das an den Zellenwänden durch Zement befestigt ist und durch die aus Eisendrahtnetz bestehende Kathode K gehalten wird. Die letztere ruht auf niederen Stützen und ist mit der Eisenwanne leitend verbunden. Auf dem Asbesttuch ist die eigentliche Diaphragmenmasse D, die aus einem Gemenge von Bariumsulfatpulver und Asbestwolle besteht, aufgetragen. Die Anoden A bestehen aus Graphitplatten, die an Graphitstäben J gehalten werden. Die Salzlösung wird dem Anodenraum durch das Rohr S und die Verteilungsleitungen R oberhalb der Anoden zugeführt. Die in den leeren Kathodenraum durchtropfende Lauge läuft durch das Rohr U ab, während der Wasserstoff durch W entweicht. Das Chlor wird aus dem Anodenraum durch das Rohr C abgeleitet. Der Elektrolyt wird im Anodenraum durch die u-förmigen aus Steinzeug oder Glas bestehenden Heizröhren H geheizt, deren horizontaler Teil dicht oberhalb der Anoden liegt. Die Zuführung des positiven Stromes zu den Anoden erfolgt durch L, jene des negativen Stromes durch Z.

Obwohl beim *Billiter*-Verfahren das kathodisch gebildete Alkali von der Kathode abtropft und damit schnell entfernt wird, gelangen doch Hydroxylionen durch Wanderung in den Anodenraum. Es muß deshalb die Strömungsgeschwindigkeit der Lösung so reguliert werden, daß die OH' nicht bis zur Anode gelangen. Richtet man, wie es beim *Billiter*-Verfahren der Fall ist, den Zulauf der Salzlösung so ein, daß keine Flüssigkeitswirbel unterhalb der Anode entstehen, sondern die Flüssigkeit gleichmäßig von oben nach unten fortschreitet, so lagert sich der Elektrolyt zwischen Diaphragma und Anoden in drei Schichten, in eine schwere unterste alkalische Schicht am Diaphragma, in eine mittlere neutrale Schicht und in eine obere, die Anoden umgebende, leichtere schwach saure Schicht.

Es muß dann die Durchflußgeschwindigkeit so reguliert werden, daß niemals die alkalische Schicht bis an die Anode vordringt, weil sonst größere Alkaliverluste und starker Angriff der Anoden unter Kohlendioxydentwicklung eintreten.

[1]) Nach Billiter, Zeitschr. f. Elektroch. **23**, 333 (1917).

Die Elektrolyse in der *Billiter*-Zelle liefert bei einer Arbeitstemperatur von 85—90° 12—16 prozentige Natronlauge bzw. 18—20 prozentige Kalilauge mit einer durchschnittlichen Stromausbeute von 95 Proz. Bei einer anodischen Stromdichte von 0,046 Amp/qcm beträgt die Spannung 3,4 bis 3,5 Volt. Das Anodenchlor enthält Spuren von Sauerstoff und etwa 1,5 Proz. CO_2.

Die günstigen Betriebsergebnisse der *Billiter*-Zelle, die in Einheiten von 2000—3000 Ampère angewandt wird, haben derselben im letzten Jahrzehnt eine weite Verbreitung verschafft. Im Jahre 1917 waren nach Angabe von *Billiter* 16 Anlagen im Betrieb bzw. im Bau mit einer Gesamtkapazität von etwa 28000 PS. In einigen dieser Anlagen ist man dazu übergegangen, die Graphitanoden durch solche aus Magnetit zu ersetzen.

d) Die Glockenverfahren.

Taucht man in eine zylindrische mit Kochsalzlösung gefüllte Zelle Z (Fig. 62) ein beiderseits offenes weites Glasrohr R, senkt in das Glasrohr die nicht angreifbare Anode A, umgibt dasselbe unten mit der ringförmigen Kathode K und elektrolysiert, so tritt an der Kathode Wasserstoffentwicklung und Bildung von Alkali, an der Anode Chlor-

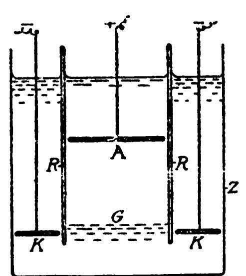


Fig. 62

entwicklung auf. Da, nach unsern früheren Erörterungen, an der Kathode die Alkalikonzentration schneller zu- als die Konzentration des Chlorides abnimmt, so wird die Kathodenlösung im Verlauf der Elektrolyse schwerer als die Anodenlösung, zumal die letztere sich bei der Elektrolyse verdünnt. Die schwerere alkalische Kathodenlauge schichtet sich unter die leichtere Anodenlauge und scheidet sich durch eine auch dem Auge sichtbare Grenzschicht G von der Anodenlauge. In unmittelbarer Nähe der Anode ist die Lösung sauer und mit gasförmigem Chlor gesättigt. Die Wasserstoffionen wandern unter der Wirkung des Stromes auf die Kathode zu nach unten, und das gelöste Chlor diffundiert in der gleichen Richtung. Die Hydroxylionen der alkalischen Kathodenlösung treibt der Strom auf die Anode zu. Oberhalb der Grenzschicht werden daher $H^{\cdot}$ und OH' einander neutralisieren, und Chlor und Alkali werden miteinander Hypochlorit bzw. Chlorat bilden, d. h. es wird ein neutraler Lösungsstreifen sich oberhalb der Grenzschicht G ausbilden, über dem

erst die saure Anodenlösung beginnt. Bei fortgesetzter Elektrolyse wird jedoch, da an der Kathode weit mehr Alkali als an der Anode Säure gebildet wird, und da auch nur kleine Chlormengen in der Anodenlauge gelöst sind, die Grenzschicht G sich auf die Anode zu bewegen und diese schließlich erreichen. Ist dies der Fall, so beginnt die Entladung der Hydroxylionen, die Ausbeute an Alkali und Chlor sinkt rasch, und Kohleanoden werden schnell unter Kohlendioxydentwicklung aufgezehrt.

Soll die Grenzschicht G nicht die Anode erreichen, so muß man dem Anodenraum oberhalb der Anode kontinuierlich Chloridlösung zuführen und die Alkalilösung kontinuierlich aus dem ringförmigen Raum oberhalb der Kathode abfließen lassen. Die Verfahren der Alkalichlorid-Elektrolyse, bei denen das vorstehende Prinzip technisch angewandt wird, bezeichnet man als Glocken- oder Schichtungsverfahren[1]).

Das Aussiger Glockenverfahren. Die Anordnung des Glockenverfahrens, das von dem *Oesterreichischen Verein für chemische und metallurgische Produktion* in Aussig technisch durchgebildet ist, ist in den Figuren 63a und 63b schematisch dargestellt.

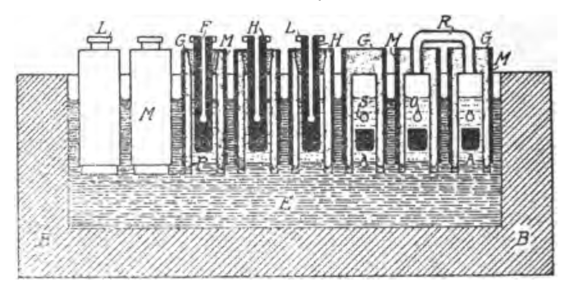


Fig. 63a[2])

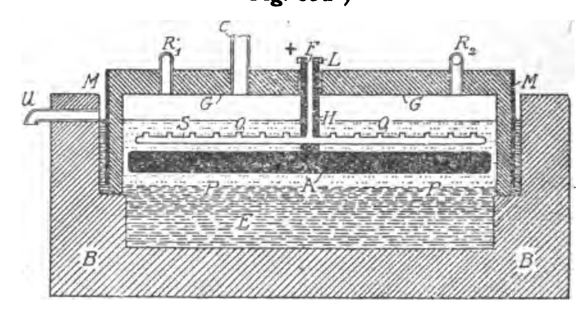


Fig. 63b[2])

Fig. 63a gibt den Vertikalschnitt in der Längsrichtung, Fig. 63b in der Querrichtung eines Bades. Das aus Beton bestehende Badgefäß B besitzt innen an zwei gegenüber liegenden Seiten stufenartige Absätze, auf

---

[1]) Näheres über die Theorie des Glockenverfahrens vgl. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, 2. Aufl. (1915), 672.

[2]) Nach Askenasy, Technische Elektrochemie 2, 243 (1916).

welchen die Glocken G mit ihrer Schmalseite aufliegen. Die Glocken bestehen aus langgestreckten unten offenen Taschen aus Zement, die durch die aus Eisenblech bestehenden Kathoden M ummantelt sind. Von den Glocken G, die die Anodenräume bilden, sind 22—25 in einem Bade untergebracht. Die Anoden A sind an den Kanten abgerundete Stäbe aus Graphit, die durch die mit einer zentralen Bohrung F und Stromzuleitung L versehenen Schäfte H gehalten werden. Durch die zentrale Bohrung F wird mit Hilfe der oben mit Oeffnungen O versehenen Verteilungsleitung S die konzentrierte Chloridlösung dem Anodenraum zugeführt. Die Alkalilauge läuft durch das Ueberlaufrohr U aus dem Kathodenraum ab.

In Fig. 63a ist der Einfachheit halber die Anordnung von nur 8 Glocken dargestellt, und zwar sind die beiden linken Glocken in der Ansicht, die drei mittleren im Schnitt durch die Mitte, die drei auf der rechten Seite im Schnitt weiter hinten wiedergegeben. Die einzelnen Glocken sind zur Chlorableitung durch die Rohre R miteinander verbunden, eine mittlere Glocke besitzt ein Chlorableitungsrohr C. Die Ausbildung der Grenzschicht unter der Anode ist durch verschiedene Schraffierung des Elektrolyten angedeutet.

Wesentlich für den Betrieb des Glockenverfahrens ist, daß die ruhende Grenzschicht unterhalb der Anode nicht durch Flüssigkeitsströmungen zerstört wird. Es wird dies dadurch erreicht, daß die Anoden den Glockenquerschnitt fast ganz ausfüllen und unten abgerundet sind, so daß das Chlor leicht entweichen kann. Auch ist hierfür natürlich die vorsichtige Verteilung der zugeführten Chloridlösung oberhalb der Anode von Bedeutung. Jedes Bad nimmt 500 Ampère auf, jede Glocke also etwa 23 Ampère, entsprechend 3 Amp/qdm für den Glockenquerschnitt. Jede einzelne Glocke besitzt einen besonderen Laugenzufluß. Eine Anlage mit 5000 PS, wie sie in Aussig betrieben wird, hat etwa 30000 Glocken und ebensoviel Laugenzuflüsse, die nach einem besonderen Verfahren sich selbsttätig regulieren.

Man gewinnt mit einer mittleren Spannung von 4,0 Volt aus fast gesättigter Chloridlösung 3,0 n-Natronlauge und 2,1 n-Kalilauge mit einer Stromausbeute von 89—92 Proz.

Außer in Aussig ist das Glockenverfahren in verschiedenen deutschen Fabriken im Betrieb. Im Jahre 1913 waren für dasselbe schon mehr als 12000 PS investiert (385).

Billiter's G l o c k e n v e r f a h r e n. Ein Nachteil des Aussiger Glockenverfahrens ist die weite Entfernung der Elektroden voneinander und die dadurch bedingte hohe Spannung. Will man das Schichtungsverfahren bei niedrigerer Spannung betreiben, so muß man die Elektroden einander nähern. Dies geschieht bei dem Glockenverfahren *Billiter's* dadurch, daß er die Kathoden unterhalb der Anoden anordnet und die Kathoden in Asbestschläuche einhüllt. Die Konstruktion der Zelle ist aus den Figuren 64a und 64b zu ersehen, die zwei Vertikalschnitte darstellen.

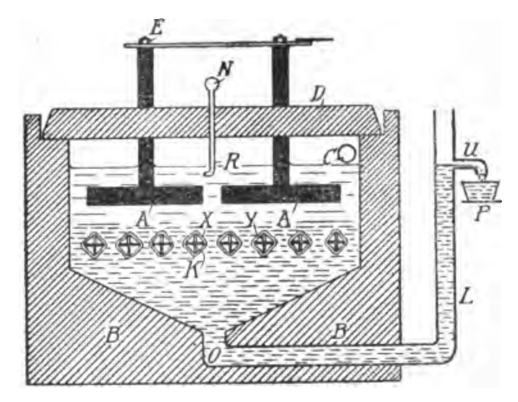


Fig. 64a[1])

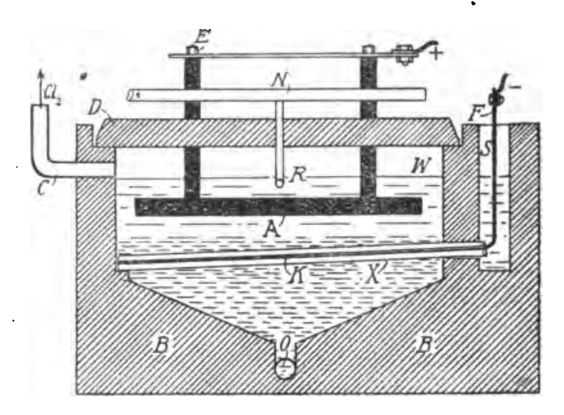


Fig. 64a[1])

Der Elektrolyseur besteht aus dem unten trichterartig verengten Betongefäß B, er ist durch den Zementdeckel D verschlossen. Durch letzteren sind die von der Verteilungsleitung N gespeisten Zuflußrohre R für die Salzlösung, sowie die Schäfte der aus Graphitplatten bestehenden Anoden A hindurchgeführt. Das anodisch entwickelte Chlor kann durch das Rohr C entweichen. Unterhalb der Anoden befinden sich in einer gewissen Entfernung die aus Winkeleisen bestehenden rostartig angeordneten Kathoden K, die von den Asbestschläuchen X eingehüllt sind, deren Oberteil durch die Stützen Y gehalten wird. Die durch R zugeführte Lösung durchströmt die Zelle von oben nach unten, verläßt sie durch die Bodenöffnung O, durchströmt die Leitung L und fließt durch den Ueberlauf U in die Ablaufrinne P.

---

[1]) Nach Billiter, Die elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit festen Kathodenmetallen **2** (Halle 1912), 176.

Die Kathodenschläuche sind schwach geneigt und münden mit ihrem oberen offenen Ende in die Seitenkammer S, durch die der Wasserstoff entweicht. Die Kathoden sind durch die Verbindungsstücke F mit der negativen Stromzuleitung verbunden.

Die *Billiter*-Glockenzelle, die in der Zellulosefabrik Gratwein in Steiermark in Einheiten von 1250 Ampère betrieben wird, lieferte im Versuchsbetrieb bei der Elektrolyse von Kochsalzlösung bei einer Arbeitstemperatur von 85° mit einer Stromausbeute von 93,8 Proz. und bei einer mittleren Spannung von 3,1 Volt Laugen bis zu 12,5 Proz. NaOH. Als ein besonderer Vorteil des Verfahrens wird es bezeichnet, daß man ungereinigte Salzlösungen verwenden kann, da der durch die Ausfällung der Kalk- und Magnesiasalze in der alkalischen Kathodenzone auftretende Schlamm ungehindert zwischen den Kathodenschläuchen zu Boden sinken kann, ohne, wie bei dem mit Filterdiaphragmen arbeitenden Verfahren, eine Verstopfung der Diaphragmen und dadurch eine Spannungserhöhung zu veranlassen (386).

e) Vergleich der verschiedenen Verfahren.

In Tabelle XXX sind die Betriebsergebnisse der verschiedenen Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Alkali und Chlor, soweit sie bekannt geworden sind, zusammengestellt.

Tabelle XXX.

Verfahren	Normalität d. gewonnenen Natronlauge	Kathodische Stromausbeute Proz.	Spannung Volt	Aufwand an Kilowattstd. für 1 kg NaOH
Castner's Schaukelzelle	7,5	90	4,3	3,2
Kellner's Druckluftzelle	10—12	?	?	?
Solvay-Zelle . . .	7,5	97	5,0	3,4
Wildermann-Zelle .	5—6	97	5,0	3,4
Griesheim-Elektron (Kohleanoden) .	1,2	82	3,6	2,9
Hargreaves u. *Bird* .	15 Proz. Na_2CO_3	92	4,2	—
Townsend . . .	3,75—5	95	4,5	3,2
Finlay	2,0	98	3,0	2,1
Billiter's Diaphragmen-Zelle . . .	3,5—4,5	95	3,5	2,5
Aussiger Glockenverfahren . . .	3,0	90	4,0	3,0
Billiter's Glockenzelle	3,5	94	3,1	2,2

Die in der Tabelle zunächst angeführten Quecksilberverfahren sind dadurch ausgezeichnet, daß sie eine konzentrierte, praktisch chloridfreie Alkalilauge und ein sehr reines Chlor liefern, doch muß dieser Vorteil mit einem relativ großen Kraftbedarf, der in der hohen Zellenspannung seine Ursache hat, erkauft werden. Man wird deshalb die Quecksilberverfahren vorzugsweise an Orten betreiben, wo billige elektrische Kraft zur Verfügung steht. Für Deutschland werden sie zur Zeit wegen des hohen Preises für Platin und Quecksilber nicht in Betracht kommen. Niedriger ist der Kraftbedarf, wenn man von der *Townsend*-Zelle absieht, für die Diaphragmen- und Glockenverfahren, doch liefern diese eine verdünntere, immer stark chloridhaltige Lauge, die in jedem Falle durch Eindampfen in Vakuumverdampfern vom Salz befreit werden muß. Besonders niedrig ist, wenn man die anscheinend technisch noch nicht eingehend erprobte *Finlay*-Zelle nicht berücksichtigt, der Energieverbrauch bei den Verfahren *Billiter's*.

Für die technische Brauchbarkeit spielt jedoch nicht nur der Kraftbedarf, sondern auch die Betriebsdauer und Betriebssicherheit der Zellen eine große Rolle. Die letztere wird bei den Diaphragmenprozessen bestimmt durch die Haltbarkeit der Diaphragmen und der Anoden, bei dem Aussiger Glockenverfahren nur durch die Lebensdauer der Anoden, die bei Verwendung von Achesongraphit auf 8—10 Jahre angegeben wird.

Durch die elektrolytischen Verfahren zur Gewinnung von Alkalilauge sind die rein chemischen Prozesse der Darstellung der Aetzalkalien in den letzten dreißig Jahren in immer steigendem Maße verdrängt. Eine gewisse Schwierigkeit hat immer die Verwertung des in großen Mengen als Nebenprodukt anfallenden Chlors gemacht, da der Bedarf an Chlorkalk und flüssigem Chlor, die beide aus dem Elektrolytchlor gewonnen werden, nicht mit der Produktion Schritt gehalten hat. Dagegen ist der Wasserstoff, den man anfangs in manchen elektrolytischen Anlagen in die Luft entweichen ließ, jetzt ein wertvolles Nebenprodukt geworden, da er für die Zwecke des autogenen Schneidens und Schweißens, der Luftschiffahrt, der Fetthärtung, der Ammoniaksynthese nach *Haber* usw. in großem Umfange benötigt wird.

KAPITEL VIII.

Anwendungen der elektrolytischen Oxydation.

Will man in wässeriger Lösung Verbindungen höherer Oxydationsstufen gewinnen, so kann man sich rein chemischer oder elektrochemischer Oxydationsmethoden bedienen. Der Vorteil der elektrolytischen Oxydation besteht hier in vielen Fällen darin, daß sie das zu gewinnende Präparat in reinerer Lösung liefert, als rein chemische Oxydationsmethoden. Soll z. B. eine Lösung von Ferrosulfat in Ferrisulfat überführt werden, so kann man das durch Zusatz von Permanganat in schwefelsaurer Lösung erreichen. Man erhält jedoch eine Lösung, die neben Ferrisulfat Manganosulfat und Kaliumsulfat enthält. Oxydiert man hingegen die Ferrosulfatlösung elektrolytisch, indem man sie bei Gegenwart von Schwefelsäure im Anodenraum einer elektrolytischen Zelle der Stromwirkung aussetzt, so resultiert eine reine von anderen Bestandteilen freie Lösung von Ferrisulfat.

Da es sich für die Technik immer darum handelt, aus den Lösungen die dargestellten Verbindungen durch Kristallisation zu gewinnen, so ist für sie die Gewinnung reiner Lösungen von besonderer Bedeutung. Aus diesem Grunde hat man in manchen Fällen die rein chemische Oxydation durch elektrochemische Oxydationsprozesse ersetzt, von denen nunmehr einige technisch oder für die Laboratoriumspraxis wichtige erörtert werden sollen.

1. Ferrizyankalium[1]).

Früher wurde das Ferrizyankalium in der Weise dargestellt, daß in eine Lösung von Kaliumferrozyanid gasförmiges Chlor eingeleitet wurde, wobei nach

$$2\,K_4Fe\,Cy_6 + Cl_2 \rightarrow 2\,K_3Fe\,Cy_6 + 2\,KCl$$

eine Lösung entstand, die neben dem Ferrizyanid die äquivalente Menge von Chlorkalium enthielt. Aus der Lösung wurde das Ferrizyanid durch Kristallisation gewonnen. Dieser Kristallisationsprozeß ist deswegen schwierig durchzuführen, weil leicht ein mit kleinen Mengen Chlorkalium verunreinigtes Salz sich ausscheidet.

---

1) Vgl. G. Grube, „Die elektrolytische Darstellung des Ferrizyankaliums" (1913) Stuttgart, Verlag von Enke.

Man ist deswegen bestrebt gewesen, Verfahren zu finden, die direkt zu Lösungen führen, aus denen das Ferrizyanid in reiner Form durch Kristallisation gewonnen werden kann. Dies ist auf rein chemischem und auf elektrochemischem Wege möglich.

Bei der rein chemischen Methode geht man von dem bei der Ferrozyaniddarstellung als Zwischenprodukt anfallenden schwerlöslichen Kalium-Kalziumdoppelsalz der Formel CaK_2FeCy_6 aus, das man bei ca. 80° in wässeriger Suspension bei Gegenwart von Kaliumkarbonat und unter Einleiten von Kohlensäure mit Permanganat nach folgender Gleichung oxydiert:

$$3CaK_2FeCy_6 + 2CO_2 + K_2CO_3 + KMnO_4 \rightarrow 3K_3FeCy_6 + 3CaCO_3 + MnO_2. \quad (1)$$

Man erhält nach diesem Verfahren eine reine konzentrierte Lösung von Ferrizyanid, in der Braunstein und Kalziumkarbonat suspendiert sind. Nach dem Absetzen der Suspension kann man die noch etwas eingedampfte Ferrizyanidlösung direkt zur Kristallisation stellen. Als Nebenprodukt erhält man einen mit viel Kalziumkarbonat verunreinigten Braunsteinschlamm.

Bei der elektrolytischen Darstellung des Ferrizyankaliums bringt man eine konzentrierte Ferrozyankaliumlösung in den Anodenraum, eine verdünnte Alkalilösung in den Kathodenraum einer mit Diaphragma versehenen Zelle und unterwirft bei 40—50° die gutgerührte Anodenlösung der Elektrolyse an Nickelelektroden. An Anode und Kathode finden dann folgende Vorgänge statt:

$$2FeCy_6'''' + 2\oplus \rightarrow 2FeCy_6''' \quad (2)$$

$$2H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow H_2. \quad (3)$$

Schreibt man die Reaktion in Form einer chemischen Gleichung, so erhält man:

$$2K_4FeCy_6 + 2H^{\cdot} + 2OH' + 2\oplus + 2\ominus \rightarrow 2K_3FeCy_6 + 2KOH + H_2. \quad (4)$$

Es wird also auf ein Mol gebildeten Ferrizyanides ein Mol KOH erzeugt. Von dem entstandenen Alkali verbleiben, wie Versuche gelehrt haben, nach vollständiger Oxydation ca. 60 Proz. im Anodenraum, während die übrigen 40 Proz. in den Kathodenraum übergehen, wo eine konzentrierte Aetzkalilösung resultiert.

Tabelle XXXI.

Stromdichte Amp/qcm	$K_4FeCy_6 . 3H_2O$ angewandt g	Von dem angewandten $K_4FeCy_6 . 3H_2O$ werden mit 100 Proz. Stromausbeute oxydiert Proz.	Gesamtstromausbeute nach vollständiger Oxydation Proz.
0,02	46,76	83,70	80,57
0,015	46,76	87,81	83,06
0,010	46,76	92,56	90,49
0,005	46,76	95,62	94,51

Die Stromausbeute des elektrolytischen Oxydationsprozesses ist günstig, wie die Ergebnisse der Tabelle XXXI lehren, die bei der Oxydation einer 0,5 molaren Kaliumferrozyanidlösung an Nkelicanoden bei 18° gewonnen wurden.

Wie man sieht, läßt sich das Ferrozyanid mit um so höherer Stromausbeute oxydieren, je niedriger die Stromdichte ist. Die anodische Sauerstoffentwicklung beginnt erst, wenn der größte Teil des Ferrozyanides oxydiert ist. Sehr viel günstiger werden die Verhältnisse noch, wenn man die Anodenlösung dauernd an Ferrozyanid gesättigt hält. Es scheidet sich dann das Kaliumferrizyanid nach einiger Zeit im Anodenraum im Zustande hoher Reinheit kristallisiert ab, während die Lösung sich allmählich an Alkali anreichert. Dabei verläuft die Elektrolyse dauernd mit 100 Proz. Stromausbeute. Man kann auf diese Weise so lange mit der genannten Stromausbeute die Elektrolyse fortsetzen, bis die Anodenlösung zu stark alkalisch geworden ist. Man wird dann die Anodenlösung abziehen und weiter verarbeiten. Sie zwecks Gewinnung des in ihr enthaltenen Ferrizyanides einzudampfen, ist deswegen nicht möglich, weil stark alkalische Ferrizyankaliumlösungen bei Gegenwart von Ferrozyankalium einem Verseifungsvorgange unterliegen, bei dem ein Teil des letzteren Salzes zerlegt und das Ferrizyanid mit großer Geschwindigkeit zu Ferrozyanid reduziert wird (387). Man wird sie deshalb zweckmäßig unter Einleiten von Kohlendioxyd zur Umsetzung des Kalzium-Kaliumferrozyanides zu Kaliumferrozyanid gemäß der Gleichung

$$CaK_2FeCy_6 + 2KOH + CO_2 \longrightarrow K_4FeCy_6 + CaCO_3 + H_2O$$

verwenden und die erhaltene Lösung wieder elektrolytisch oxydieren.

Rechnet man auf Grund von Laboratoriumsversuchen für den Prozeß mit einer Zellenspannung von 2,5 Volt, so sind zur Erzeugung von einem kg Kaliumferrizyanid nur 0,2 Kilowattstunden erforderlich, während der rein chemische Prozeß nach Gleichung (1) auf ein kg Ferrizyanid 160 g Permanganat erfordert. Unter Berücksichtigung des Wertes aller Nebenprodukte sind die Oxydationskosten bei der Oxydation mit Permanganat etwa viermal höher als beim elektrolytischen Prozeß. Dies dürfte auch der Grund sein, weshalb der größere Teil des in Deutschland produzierten Ferrizyanides nach dem elektrolytischen Verfahren, das von der Firma *Kunheim & Co.* in Berlin-Niederschöneweide technisch durchgeführt ist, erzeugt wird.

2. Kaliumpermanganat.

Auch für die technische Darstellung des Kaliumpermanganates hat in Deutschland das elektrolytische Verfahren die rein chemischen Prozesse vollständig verdrängt. Das Ausgangsmaterial für die Darstellung dieser Verbindung ist der Braunstein, der zunächst durch Schmelzen mit Aetzkali an der Luft in eine Kaliummanganat enthaltende Schmelze gemäß der Reaktionsgleichung

$$2MnO_2 + 4KOH + O_2 \longrightarrow 2K_2MnO_4 + 2H_2O \qquad (1)$$

überführt wird, aus der durch Behandeln mit verdünnter Kalilauge und Abfiltrieren des nicht umgewandelten Braunsteins eine alkalische grüne Manganatlösung gewonnen wird. Bei der rein chemischen Oxydation behandelte man diese Lösung entweder mit gasförmigem Chlor oder mit Kohlendioxyd nach

$$2\,K_2MnO_4 + Cl_2 \longrightarrow 2\,KMnO_4 + 2\,KCl \qquad (2)$$

bzw. $$3\,K_2MnO_4 + 2\,CO_2 \longrightarrow 2\,KMnO_4 + MnO_2 + 2\,K_2CO_3. \qquad (3)$$

Im ersteren Falle wurde das durch den Oxydationsvorgang aus dem Manganat in Freiheit gesetzte wertvolle Kali in das weniger wertvolle Chlorkalium überführt, im letzteren jeweils ein Drittel des im Manganat enthaltenen Braunsteins bei der Oxydation zurückgebildet und außerdem das entstehende Kali in Pottasche verwandelt, die, um für den Aufschluß nach Gleichung (1) wieder verwendbar zu werden, kaustiziert werden mußte.

Bei der elektrolytischen Darstellung des Permanganates kann man, ähnlich wie bei der Fabrikation des Ferrizyankaliums, so verfahren, daß man in den Anodenraum einer mit Diaphragma versehenen Zelle die alkalische Manganatlösung, in den Kathodenraum schwache Alkalilauge bringt; es wird dann bei der Elektrolyse nach

$$MnO_4'' + \oplus \longrightarrow MnO_4' \qquad (4)$$

im Anodenraum das Manganat in Permanganat überführt. Der gesamte an Anode und Kathode stattfindende Vorgang entspricht der Gleichung:

$$2\,K_2MnO_4 + 2\,H^{\cdot} + 2\,OH' + 2\oplus + 2\ominus \longrightarrow 2\,KMnO_4 + 2\,KOH + H_2. \quad (5)$$

Es wird also hier das freiwerdende Kalium in Form des wertvollen Aetzkalis gewonnen, das sich, wie bei der Darstellung des Ferrizyankaliums, nach der Elektrolyse zum größeren Teil in der Anodenlösung befindet und ohne weiteres wieder zum Aufschluß des Braunsteins verwendet werden kann.

Der Verlauf der Elektrolyse ist im Laboratoriumsmaßstabe von *Askenasy* und *Klonowski* (388) sowie von *Brand* und *Ramsbottom* (389) untersucht. Bei den Versuchen der letzteren waren Anoden- und Kathodenraum durch ein Diaphragma voneinander getrennt; bei der anodischen Oxydation einer Lösung, die 5,8 Proz. K_2MnO_4 und 5,5 Proz. KOH enthielt und lebhaft gerührt wurde, wurden bei Verwendung von Nickel- und Eisenanoden folgende Stromausbeuten erzielt:

Anodische Stromdichte Amp/qcm	Anodische Stromausbeute		Durchschnittliche Klemmenspannung	
	am Eisen Proz.	am Nickel Proz.	bei Eisenanoden Volt	bei Nickelanoden Volt
0,005	73,1	88,8	2,47	2,15
0,0125	55,9	69,6	3,35	2,83
0,02	35,9	53,5	4,31	4,06

Man sieht, daß die Ausbeuten bei Verwendung von Nickelanoden höher sind als an Eisenanoden, und daß gleichzeitig im letzteren Falle eine höhere Klemmenspannung notwendig ist, als im ersteren. Rechnet man einmal, auf Grund der vorstehenden Ergebnisse, für den technischen Betrieb mit einer Klemmenspannung von 3 Volt und 90 Proz. Stromausbeute bei Verwendung von Diaphragmen, so wären zur Erzeugung von 1 kg Permanganat 0,5 Kilowattstunden an elektrischer Energie aufzuwenden.

Askenasy und *Klonowski* weisen darauf hin, daß in der Technik nach einem von der Elektrizitätsaktiengesellschaft vormals *Schuckert* in Nürnberg ausgearbeiteten Verfahren ohne Diaphragma die Darstellung des Permanganates mit gutem Erfolge betrieben werde, und auch *Schütz* (390) beschreibt ausführlich die Gewinnung des Permanganates in einem Elektrolyseur ohne Diaphragma. Bei der Verwendung von Diaphragmen soll die Schwierigkeit auftreten, daß sich diese mit der Zeit durch Braunstein, der in ihnen zur Abscheidung gelangt, verstopfen.

Die Versuche von *Askenasy* und *Klonowski* ergaben, daß bei Verwendung von Eisenelektroden die elektrolytische Darstellung von Permanganat ohne Diaphragma möglich ist, wenn man bei hoher kathodischer Stromdichte arbeitet. Hält man diese auf 0,85 Amp/qcm, die anodische Stromdichte auf 0,085 Amp/qcm, so lassen sich bei Verwendung einer Lösung mit 85 g K_2MnO_4 und 50 g KOH i. L. und bei 60° ²/₃ des angewandten Manganates bei einer Klemmenspannung von 2,7 Volt in Permanganat überführen, wobei auf 1 kg Permanganat 0,7 Kilowattstunden benötigt werden. Eine vollständige Oxydation der Manganatlösung in einer Zelle ohne Diaphragma ist *Askenasy* und *Klonowski* nicht gelungen, da, wenn die Konzentration des Permanganates einen gewissen Wert überschritten und jene des Manganates einen gewissen Wert unterschritten hat, ebensoviel Permanganat anodisch gebildet als kathodisch reduziert wird. Man sieht auch, daß beim diaphragmenlosen Verfahren der Energieverbrauch mindestens ebenso groß ist, als beim Verfahren mit Diaphragma.

In der bei der Elektrolyse resultierenden stark alkalischen Lösung ist das Permanganat wesentlich schwerer löslich, als das Manganat, so daß es schon während der Elektrolyse auskristallisiert und ausgeschöpft werden kann. Leider läßt sich jedoch, wie es scheint, der Prozeß nicht kontinuierlich betreiben, etwa derart, daß man die durch die Elektrolyse an Manganat verarmte Lösung durch Einbringen von Manganatschmelze nachsättigt. Die letztere enthält soviel ungelösten Braunstein im Ueberschuß, daß auf diese Weise eine starke Verunreinigung der Lösung und des bereits kristallisierten Permanganates eintreten würde. Die Anwesenheit von Braunstein in den oxydierten Lösungen sollte, abgesehen von der Verunreinigung des kristallisierten Permanganates schon deswegen möglichst vermieden werden, weil die in alkalischen Permanganatlösungen bei höherer Temperatur eintretende Reaktion

$$2\,KMnO_4 + 2\,KOH \rightarrow 2\,K_2MnO_4 + H_2O + O,$$

also der freiwillige Zerfall des Permanganates unter Sauerstoffentwicklung erfahrungsgemäß (389) durch die Gegenwart von Braunstein stark beschleunigt wird.

Man ist deswegen auf einen diskontinuierlichen Betrieb der Elektrolyse angewiesen. Die vollständig oxydierte Lauge, die schon Permanganatkristalle enthält, wird man daher nach der Elektrolyse in Kristallisiergefäßen abkühlen lassen, von den ausgeschiedenen Permanganatkristallen abziehen, in Vakuumverdampfern bei möglichst niederer Temperatur weiter konzentrieren, das noch vorhandene Permanganat kristallisieren lassen und die überstehende Lauge dem Betriebe wieder zuführen.

3. Die elektrolytische Regeneration der Chromsäure.

In der organischen Farbenindustrie werden in großem Umfange schwefelsaure Chromsäurelösungen als Oxydationsmittel benutzt, sie gehen dabei in Chromisulfatlösungen über, die von der Technik elektrolytisch zu Chromsäure regeneriert werden. Das benutzte Verfahren stammt von *Le Blanc*, der hierzu eine mit Diaphragma versehene Zelle verwendet. Da die Elektrolyse in stark saurer Lösung stattfindet, müssen säurebeständige Diaphragmen benützt werden, deren Fabrikation für den genannten Zweck *Le Blanc* gemeinsam mit der Firma *Villeroy & Boch* in Mettlach durchführte (391).

In einer schwefelsauren Lösung von Chromsäure ist bekanntlich die Dichromsäure enthalten, die als Oxydationsmittel nach folgender Gleichung wirkt: $H_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O$.

Will man die Lösung elektrolytisch regenerieren, so muß man sie in den Anodenraum einer elektrolytischen Zelle bringen und durch anodische Oxydation die vorstehende Reaktion im Sinne von rechts nach links vollziehen.

Die anodische Oxydation der Chromiionen zu den Anionen der Chromsäure ist ein Vorgang, der nur träge sich vollzieht. Bei solchen Vorgängen spielt, wie schon früher erörtert (vgl. Seite 132), die Art des verwendeten Anodenmaterials eine große Rolle, da es in vielen Fällen den Vorgang der Aufnahme des elektrolytisch gebildeten Sauerstoffes durch den zu oxydierenden Stoff katalytisch beschleunigt. Im vorliegenden Falle verläuft die Oxydation mit guter Stromausbeute an Bleianoden, die durch die Stromwirkung mit Bleisuperoxyd bedeckt sind (392, 393).

Man arbeitet deshalb auch in der Technik mit Bleielektroden und verwendet zur Oxydation eine Lösung, welche ca. 100 g Cr_2O_3 und 350 g H_2SO_4 i. L. enthält. Es kommt bei der Durchführung des Prozesses darauf an, ihn so einzurichten, daß man dieselbe Lösung möglichst oft zur Oxydation verwenden und dann wieder elektrolytisch regenerieren kann. Würde man so verfahren, daß man die zu regenerierende Lauge in den Anodenraum und verdünnte Schwefelsäure in den Kathodenraum der mit Diaphragma unterteilten Zelle brächte, so würde bei jeder Wiederholung der Regeneration etwas Schwefelsäure aus dem Kathodenraum durch Ionenwanderung in die Chromlauge gelangen und diese sich immer

mehr an Schwefelsäure anreichern. Man benützt deshalb die zu regenerierende Lauge gleichzeitig als Anoden- und Kathodenlösung, indem man sie zunächst den Kathodenraum durchströmen läßt, wobei sie Schwefelsäure abgibt, und dann den Anodenraum passieren läßt, wo sie oxydiert wird und gleichzeitig aus dem Kathodenraum wieder Schwefelsäure aufnimmt.

Man arbeitet in der Technik bei der Temperatur von 50°, einer anodischen Stromdichte von 0,03 Amp/qcm und einer Spannung von 3,5 Volt mit einer Stromausbeute von 70—90 Proz. Das Verfahren wird von den Höchster Farbwerken im Großbetrieb durchgeführt.

4. Die Darstellung der Persalze und des Wasserstoffsuperoxydes.

a) Ueberschwefelsäure und Persulfate[1]).

Unterwirft man starke Schwefelsäure an einer Anode aus glattem Platin der anodischen Oxydation mit hoher Stromdichte, so wird nach der Gleichung

$$2 H_2SO_4 + 2 OH' + 2 \oplus \rightarrow H_2S_2O_8 + H_2O \quad (1)$$

Ueberschwefelsäure gebildet. Die anodische Entstehung der Ueberschwefelsäure erfordert ein möglichst hohes Anodenpotential, wie es nur am glatten Platin bei hoher Stromdichte erreichbar ist, sie ist immer von einer Entwicklung ozonhaltigen Sauerstoffes begleitet. *Elbs* und *Schönherr* (394), die zuerst die Versuchsbedingungen der elektrolytischen Bildung der Ueberschwefelsäure und ihrer Salze näher untersuchten, stellten fest, daß bei der Elektrolyse von Schwefelsäure das Optimum der Stromausbeute bei einer gegebenen Stromdichte bei einer ganz bestimmten Schwefelsäurekonzentration liegt. Sie fanden z. B. bei einer anodischen Stromdichte von 0,05 Amp/qcm bei der Konzentration von 1096 g H_2SO_4 p. L. eine optimale Stromausbeute von 60,1 Proz., bei der Stromdichte 1,0 Amp/qcm bei der Konzentration von 798 g H_2SO_4 p. L. eine solche von 78,4 Proz. Verwendet man an Stelle der freien Schwefelsäure Sulfate, so wird z. B. bei Verwendung von Ammoniumsulfat das Ammoniumpersulfat mit wesentlich höherer Stromausbeute gebildet, als in der freien Schwefelsäure die Ueberschwefelsäure. Auch das Kaliumsalz läßt sich mit höherer Stromausbeute darstellen, als die freie Säure.

Der Verlauf der Elektrolyse wird kompliziert durch das chemische Verhalten der Ueberschwefelsäure. Diese wird durch Wasser verseift, ein Vorgang, der durch Gegenwart von Schwefelsäure stark beschleunigt wird. Bei der Verseifung entsteht als primäres Produkt die *Caro*'sche Säure nach

$$H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow H_2SO_5 + H_2SO_4, \quad (2)$$

die dann sekundär zu Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure zerfällt nach

$$H_2SO_5 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + H_2O_2. \quad (3)$$

[1]) Vgl. F. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, 2. Auflage (1915), 753—766.

Neben diesem Verseifungsprozeß unterliegen die wässerigen Lösungen der Ueberschwefelsäure und ihrer Salze einer langsamen Zersetzung im Sinne der Gleichung

$$H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow 2\,H_2SO_4 + O, \qquad (4)$$

wobei gasförmiger Sauerstoff entwickelt wird, ein Vorgang, der mit steigender Temperatur immer lebhafter wird.

Die Stromausbeute der Persulfatgewinnung ist um so günstiger, je niedriger die Temperatur bei der Elektrolyse ist. Hierdurch wird einerseits das Anodenpotential erhöht und anderseits die Geschwindigkeit der Nebenreaktionen 2—4 herabgesetzt.

Die Bildung der *Caro*'schen Säure nach Gleichung (2) ist, wie von *E. Müller* und *Schellhaas* (395) gezeigt wurde, von maßgebendem Einfluß auf den Verlauf der elektrolytischen Umwandlung starker Schwefelsäure in Ueberschwefelsäure. Dieser Prozeß vollzieht sich, wie die nähere Untersuchung (396) lehrt, nicht mit konstanter Stromausbeute, sondern man beobachtet nach Beginn der Elektrolyse ein Ansteigen der Stromausbeute auf ein Maximum und dann ein allmähliches Abfallen derselben auf Null, sogar auf negative Werte. Dieses merkwürdige Verhalten hat seine Ursache darin, daß die *Caro*'sche Säure, die aus der gebildeten Ueberschwefelsäure durch Hydrolyse entsteht, anodisch nach

$$H_2SO_5 + 2\,OH' + 2\oplus \rightarrow H_2SO_4 + O_2 + H_2O \qquad (5)$$

zu Schwefelsäure unter gleichzeitiger Entwicklung von Sauerstoff reduziert wird. Es wird also die elektrolytisch gebildete Ueberschwefelsäure rein chemisch in die *Caro*'sche Säure umgewandelt und das Umwandlungsprodukt durch den Strom wieder vernichtet. Da Vorgang (5) ein niedrigeres Anodenpotential verlangt, als die Bildung der Ueberschwefelsäure nach Gleichung (1), so wird gleichzeitig der letztere Vorgang durch den ersteren gehemmt.

Diese Erscheinungen sind die Ursache dafür, daß bei der Elektrolyse starker Schwefelsäure nur Ueberschwefelsäurelösungen begrenzter, von den Versuchsbedingungen abhängiger Konzentration zu gewinnen sind. Diese Konzentration wird um so höher sein, je weniger Zeit man der Ueberschwefelsäure läßt, in *Caro*'sche Säure überzugehen, d. h. je schneller, unter sonst gleichen Bedingungen, im Elektrolyten die Konzentration der Ueberschwefelsäure ansteigt. Die Konzentrationssteigerung wird aber um so schneller erfolgen, eine je höhere Stromstärke einem gegebenen Lösungsvolumen zugeführt wird, d. h. je höher die Stromkonzentration ist (vgl. Seite 185). Daß dem so ist, wurde von *E. Müller* und *Emslander* (397, 398) experimentell nachgewiesen.

Die Bildung der *Caro*'schen Säure tritt in einem, den Fortgang der Elektrolyse hemmenden Umfange nur dann auf, wenn die Anodenlösung stark sauer ist. Unterwirft man daher nicht die freie Schwefelsäure, sondern Lösungen solcher Sulfate, die wie Ammonium- oder Kaliumsulfat, sich mit guter Stromausbeute in Persulfat überführen lassen, der anodischen Oxydation, so kann man im Dauerbetriebe die entsprechenden Persulfate darstellen. Dabei kristallisieren die überschwefelsauren Salze des Ammoniums

bzw. Kaliums, die ziemlich schwer löslich sind, während der Elektrolyse aus der Lösung aus.

Da die Persulfate kathodisch leicht reduziert werden, muß man entweder Anoden- und Kathodenraum durch ein Diaphragma voneinander trennen, oder man kann, da nach den Versuchen von *E. Müller* und *Friedberger* (399) auch hier durch Chromatzusatz die kathodische Reduktion verhindert wird, nach Zufügung von 0,2 Proz. Chromat zum Elektrolyten ohne Diaphragma elektrolysieren. Bei der Durchführung der Elektrolyse im Dauerbetrieb ist noch folgendes zu berücksichtigen[1]): Beschickt man, z. B. bei der elektrolytischen Darstellung des Ammoniumpersulfates mit Diaphragma, den Anodenraum mit Ammonsulfatlösung, den Kathodenraum mit Schwefelsäure, so spielt sich im Anodenraum die Reaktion

$$4NH_4^{\cdot} + 2SO_4^{\prime\prime} + 2\oplus \rightarrow S_2O_8^{\prime\prime} + 4NH_4^{\cdot} \qquad (6)$$

ab. Von den $4NH_4^{\cdot}$ auf der rechten Seite der Gleichung (6) werden zwei von der Ueberschwefelsäure in Anspruch genommen, die andern zwei wandern zu einem Teil in den Kathodenraum aus, zum andern Teil dienen sie dazu, die aus dem Kathodenraum einwandernden $SO_4^{\prime\prime}$ zu neutralisieren. Wenn also an der Anode nur Vorgang (6) stattfände, so bliebe die Anodenlösung neutral. Da aber immer neben dem Anodenvorgang Entwicklung von Sauerstoff nach

$$4H^{\cdot} + 4OH^{\prime} + 4\oplus \rightarrow 4H^{\cdot} + O_2 + H_2O \qquad (7)$$

eintritt, so wird die Anodenlösung im Verlauf der Elektrolyse sauer. Da in saurer Lösung die Gefahr der Bildung von *Caro*'scher Säure besteht, so muß man den Anolyten, der von Zeit zu Zeit in dem Umfange wie Persulfat auskristallisiert, mit Ammonsulfat nachzusättigen ist, ebenfalls von Zeit zu Zeit mit Ammoniak neutralisieren.

Im Kathodenraum wird der Elektrolyt, da $SO_4^{\prime\prime}$ aus- und $NH_4^{\cdot}$ einwandert, mit der Zeit zu Ammonsulfat neutralisiert. Man muß deshalb dort, damit es nicht zur kathodischen Bildung von Ammoniumhydroxyd und damit zu einer alkalischen Reaktion des Katholyten kommt, die Kathodenlösung von Zeit zu Zeit durch frische Schwefelsäure ersetzen.

Hält man diese Versuchsbedingungen ein, so gelingt es in einer mit Diaphragma versehenen Zelle bei einer Elektrolyttemperatur von 15—20°, ca. 8 Volt Spannung und einer anodischen Stromdichte von 0,2 Amp/qcm das kristallisierte Ammoniumpersulfat mit etwa 80 Proz. Stromausbeute darzustellen.

Führt man die Elektrolyse nach dem Vorschlag von *Müller* und *Friedberger* ohne Diaphragma in chromathaltiger Lösung aus, so wird an der Kathode freies Ammoniumhydroxyd gebildet, und somit tritt, da, wie oben dargetan, an der Anode die Lösung neutral bleibt, eine alkalische Reaktion des gesamten Elektrolyten ein. Der Gesamtvorgang bei der Elektrolyse folgt der Gleichung

$$2(NH_4)_2SO_4 + 2H_2O + 2\oplus + 2\ominus \rightarrow (NH_4)_2S_2O_8 + 2NH_4OH + H_2. \qquad (8)$$

---

[1]) Vgl. E. Müller, Elektrochemisches Praktikum, 1. Aufl. (1913), 155—160.

Da Eintritt alkalischer Reaktion, wie die Erfahrung gelehrt hat, die Stromausbeute stark vermindert, muß man daher in dem Umfange, wie Ammoniak gebildet wird, dieses durch Zutropfenlassen von Schwefelsäure neutralisieren. Der Lösung von vornherein eine stärkere Säuerung zu erteilen, ist deswegen nicht angängig, weil die reduktionsverhindernde Wirkung des Chromates nur in neutraler bzw. schwach saurer Lösung besteht. Auch nach dieser Methode kann man das Ammoniumpersulfat mit annähernd 80 Proz. Stromausbeute darstellen, wobei infolge des Fehlens des Diaphragmas die Spannung nur 6 Volt beträgt.

Neben dem Ammoniumpersulfat kommt, wie es scheint, nur noch das Kaliumpersulfat für die technische Darstellung in Betracht. Das letztere Salz ist noch schwerer löslich als das erstere. Doch ist es unzweckmäßig, bei seiner Darstellung vom neutralen Kaliumsulfat auszugehen, da dieses ebenfalls schwer löslich ist. Man benutzt deshalb vorteilhafter die gesättigte Lösung des leicht löslichen Kaliumbisulfates, in der allerdings, wegen ihrer sauren Reaktion, ein Chromatzusatz nicht mehr die Reduktion verhindert. Da jedoch das Kaliumpersulfat infolge seiner geringen Löslichkeit rasch auskristallisiert und deswegen seine Konzentration im Elektrolyten klein bleibt, so tritt, wie *E. Müller* und *Friedberger* feststellten, bei hoher Stromdichte an der Kathode nur geringe Reduktion ein, so daß man ohne Diaphragma in chromatfreier Lösung das Kaliumpersulfat aus Kaliumbisulfatlösung mit etwa 35 Proz. Stromausbeute gewinnen kann.

Will man die Stromausbeute noch steigern, so kann man von der Tatsache Gebrauch machen, daß Zusatz kleiner Mengen von Chlorionen oder Fluorionen das Anodenpotential und damit auch die Stromausbeute wesentlich erhöht. Bei der Elektrolyse des Kaliumbisulfates ohne Chromatzusatz und ohne Diaphragma konnte *E. Müller* (400) durch Zusatz von kleinen Mengen Fluorwasserstoffsäure die Stromausbeute von 35 auf 60 – 70 Proz. steigern.

Die Persulfate werden in immer steigendem Umfange technisch dargestellt, und zwar ausschließlich durch Elektrolyse. Ihre Verwendung finden sie als Oxydationsmittel, da sie, wie schon daraus hervorgeht, daß sie in wässeriger Lösung gemäß Gleichung (4) freiwillig Sauerstoff entwickeln, Sauerstoff von hoher freier Energie enthalten. Auf die im großen technischen Umfange erfolgende Verwendung der Persulfate zur Darstellung des Wasserstoffsuperoxydes kommen wir im nächsten Abschnitt zurück.

b) Perkarbonate, Perphosphate, Wasserstoffsuperoxyd, Perborate.

Auf ähnliche Weise elektrolytisch darstellbar wie die Persulfate sind die Perkarbonate, von denen das Kaliumperkarbonat der Formel $K_2C_2O_6$ zeitweise technisch gewonnen wurde. Das Kaliumperkarbonat zerfällt mit Wasser sehr viel leichter nach

$$2K_2C_2O_6 + 2H_2O \rightarrow 4KHCO_3 + O_2$$

als die Persulfate und demgemäß ist seine elektrochemische Darstellung,

die von *Constam* und *Hansen* (401) ausgearbeitet wurde, schwieriger, als die der Persulfate. Man kann das kristallisierte Kaliumperkarbonat durch anodische Oxydation einer gesättigten Pottaschelösung am glatten Platin mit hoher Stromdichte gewinnen. Auf die Einzelheiten dieser Darstellung soll nicht eingegangen werden, da sie zur Zeit eine technische Bedeutung nicht besitzt.

Auch von der Perphosphorsäure $H_4P_2O_8$ und der Phosphormonopersäure H_3PO_5, die *Schmidtlin* und *Massini* auf chemischem Wege durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf P_2O_5 zuerst dargestellt haben (417), lassen sich, wie von *Fichter* gefunden wurde (418, 419) die Alkalisalze durch anodische Oxydation darstellen. Man kann sie bei der Elektrolyse von Kaliumphosphatlösungen, denen Kaliumfluorid und zur Verhinderung der kathodischen Reduktion etwas Kaliumchromat zugesetzt ist, in einer Zelle ohne Diaphragma an Platinelektroden gewinnen, und zwar ist die Ausbeute besonders günstig, wenn die Phosphatlösungen so gewählt sind, daß in ihnen zwischen K und PO_4 das Verhältnis 2,5—3 : 1 herrscht.

Von großer technischer Wichtigkeit sind die zahlreichen Versuche der letzten Jahre, das Wasserstoffsuperoxyd und das Natriumperborat elektrolytisch darzustellen. Theoretisch betrachtet liegen zwei Möglichkeiten vor, das Wasserstoffsuperoxyd durch Elektrolyse zu bilden, die man darstellen kann durch die Reaktionsgleichungen

$$O_2 + 2H^{\cdot} + 2\ominus \longrightarrow H_2O_2 \qquad (1)$$

$$2OH' + 2\ominus \longrightarrow H_2O_2. \qquad (2)$$

Bei Vorgang (1) wird die Oxydation des elektrolytisch entladenen Wasserstoffes durch gasförmigen Sauerstoff, bei Vorgang (2) die Vereinigung zweier durch den Strom entladener Hydroxylionen zu Wasserstoffsuperoxyd angestrebt. Man hat also zwischen einer kathodischen und einer anodischen Bildung des Wasserstoffsuperoxydes zu unterscheiden. Die kathodische Bildung des Wasserstoffsuperoxyds nach Gleichung (1) hat *M. Traube* (402) entdeckt. Wurde in einer mit Diaphragma versehenen Zelle an einem amalgamierten Golddraht als Kathode einprozentige Schwefelsäure mit einer kathodischen Stromdichte von 0,002 Amp/qcm elektrolysiert und Luft durch den Kathodenraum geblasen, so wurden zu Beginn der Elektrolyse 98,5 Proz. des kathodisch gebildeten Wasserstoffes in Wasserstoffsuperoxyd überführt. Die Stromausbeute nahm jedoch rasch ab, in maximo konnten 0,26 prozentige Lösungen gewonnen werden. Höhere Konzentrationen konnten nicht erhalten werden, weil das Wasserstoffsuperoxyd nach

$$H_2O_2 + 2H^{\cdot} + 2\ominus \longrightarrow 2H_2O$$

kathodisch zu Wasser reduziert wird.

Unter wesentlich günstigeren Bedingungen verläuft die kathodische Bildung des Wasserstoffsuperoxydes, wie *F. Fischer* und *Priess* (403) gezeigt haben, wenn man in die gutgerührte Kathodenlösung den Sauerstoff unter hohem Druck — bis zu 100 Atm. — einpreßt. Bei einer Stromdichte von 0,024 Amp/qcm und einer Spannung von 2 Volt

konnten so 2,7 prozentige Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd mit 87 Proz. Stromausbeute gewonnen werden, was einer Energieausbeute von 350 g H_2O_2 auf eine Kilowattstunde entspricht.

Da die Anwendung der hohen Drucke technisch nicht einfach sein dürfte, ist es sehr wertvoll, daß neuerdings auch auf anderem Wege die kathodische Bildung des Wasserstoffsuperoxydes technisch realisiert ist, indem man der Kathodenlösung Salze der Borsäure zufügt (404). Da das aus Wasserstoffsuperoxyd und Natriumboraten entstehende Natriumperborat, dem nach *Foerster* (405) die Formel $NaBO_2 . H_2O_2 . 3 H_2O$ zukommt, in Wasser schwer löslich ist, so wird das Wasserstoffsuperoxyd, das an der Kathode entsteht, zum großen Teil der Lösung durch das auskristallisierende Perborat entzogen. Schon eine 0,5 prozentige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd gibt $^2/_3$ ihres Gehaltes an das schwerlösliche Perborat ab. Bei der Elektrolyse einer verdünnten schwach sauren Natriumsulfatlösung bei Gegenwart von Natriumboraten kann man so an Kathoden aus amalgamiertem Kupfer- oder Silberdrahtnetz bei einer kathodischen Stromdichte von 0,003 Amp/qcm und einer Elektrolyttemperatur von 10° C, wenn die Kathodenlösung vom Sauerstoff durchströmt wird, Natriumperborat mit 80 Proz. Stromausbeute darstellen.

Die experimentelle Durchführung der anodischen Bildung des Wasserstoffsuperoxydes ist bisher an der Tatsache gescheitert, daß dasselbe an der Anode sehr leicht zerfällt. Unterwirft man eine Lösung, der von vornherein Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt ist, der Elektrolyse an einer Platinanode, so tritt der Vorgang

$$H_2O_2 + 2\,OH' + 2\oplus \longrightarrow 2\,H_2O + O_2$$

ein und das Wasserstoffsuperoxyd wird quantitativ zersetzt. Diese anodische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes kann man, wie *Bürgin* (420) gefunden hat, dadurch hintanhalten, daß man den elektrolysierenden Gleichstrom mit Wechselstrom überlagert, und kann so Wasserstoffsuperoxyd erhalten. Dabei besteht die Wirkung des Wechselstromes darin, daß er das Anodenpotential stark herabsetzt (424). *Bürgin* hat dieses Verfahren zur Darstellung von Perboraten angewandt. Es gelang ihm, auf diese Weise in einer auf 0° abgekühlten Lösung, die fünf Mole $NaOH$ und ein Mol H_3BO_3 i. L. enthielt, bei Verwendung von Zinkanoden Natriumperborat mit Stromausbeuten bis zu 60 Proz. darzustellen. Die nähere Untersuchung des Vorganges lehrte (422), daß die Bildung des Wasserstoffsuperoxydes aller Wahrscheinlichkeit nach dadurch zustande kommt, daß der an der Anode entwickelte Sauerstoff durch die kathodische Komponente des Wechselstromes zu Wasserstoffsuperoxyd reduziert wird. Man kann das Verfahren auch benutzen, um in reiner Alkalilauge das kristallisierte Natriumsuperoxyd der Formel $Na_2O_2 . 8 H_2O$ zu gewinnen (422).

Die direkte elektrolytische Gewinnung von Natriumperborat durch elektrolytische Oxydation von Natriumorthoboratlösungen ist, wie es scheint, entgegen früheren Angaben (423, 424) nicht möglich (425). Dagegen gelingt es, wie *Arndt* gefunden hat (426), durch anodische Oxydation von sodahaltiger Boraxlösung Natriumperborat zu erhalten.

Man kann nach diesem Verfahren im Laboratorium leicht kristallisiertes Perborat erhalten, wenn man als Anode einen zickzackförmig gebogenen starken Platindraht benutzt, der auf beiden Seiten von der aus Zinnrohr bestehenden ebenfalls zickzackförmig gebogenen Kathode umgeben ist, so daß die Entfernung der Elektroden nur wenige Millimeter beträgt. Als Elektrolyt dient eine Lösung, die 40 g Borax und 120 g wasserfreies Natriumkarbonat i. L. enthält, dem man auf ein Liter noch 1 g Chromat und einen Tropfen Türkischrotöl zusetzt. Das Zinnrohr ist von kaltem Wasser durchströmt und dient gleichzeitig zur Kühlung. Bei einer Temperatur von 10—15° und einer anodischen Stromdichte von 1 bis 2 Amp/qcm wird das Perborat zu Beginn der Elektrolyse mit etwa 40 Proz. Stromausbeute gebildet, doch nimmt im Verlauf des Versuches die Stromausbeute allmählich ab. Nach einiger Zeit scheidet sich reines kristallisiertes Perborat aus der Lösung ab (427). Nähere Angaben, wie sich dieses Verfahren in der Technik bewährt hat, liegen bisher nicht vor. *Foerster*, der sich näher mit dem Mechanismus des Prozesses beschäftigte, konnte nachweisen, daß der primäre Vorgang bei der Elektrolyse die Bildung von Natriumperkarbonat ist, welches sekundär sich mit dem Borat zu Perborat umsetzt. Es liegt also auch hier kein direktes Verfahren der anodischen Perboratbildung vor (405).

Ein für die Technik sehr wichtiges Verfahren zur Darstellung des Wasserstoffsuperoxydes beruht auf der Tatsache, daß die elektrolytisch gebildete Ueberschwefelsäure durch Verseifung mit Wasser nach

$$H_2S_2O_8 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + H_2O_2$$

Wasserstoffsuperoxyd zu liefern vermag. Man geht hierbei, wie *Pietsch* und *Adolph* gezeigt haben (428), zweckmäßig von dem mit guter Stromausbeute gewinnbaren Ammoniumpersulfat aus, das man im Sinne der Gleichung

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2NH_4OH + 2KHSO_4 \rightarrow K_2S_2O_8 + 2(NH_4)_2SO_4 + 2H_2O \qquad (1)$$

mit dem leicht löslichen Kaliumbisulfat zu dem schwerlöslichen Kaliumpersulfat umsetzt. Das letztere wird, bei Gegenwart von Wasser und Schwefelsäure verseift nach

$$K_2S_2O_8 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2KHSO_4 + H_2S_2O_8 \qquad (2)$$

$$H_2S_2O_8 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + H_2O_2. \qquad (3)$$

Da endlich die elektrolytische Bildung des Ammoniumpersulfates nach der Gleichung

$$2(NH_4)_2SO_4 + O + H_2O \rightarrow (NH_4)_2S_2O_8 + 2NH_4OH \qquad (4)$$

erfolgt, so sieht man, daß die nach den Gleichungen 1—4 in den Prozeß eingeführten Stoffe sämtlich als Reaktionsprodukte wieder erscheinen mit Ausnahme von einer Molekel Wasser und einem Atom Sauerstoff, die, zu Wasserstoffsuperoxyd vereinigt, das Endprodukt des Verfahrens bilden. Es handelt sich hier also um einen Prozeß, bei dem lediglich Wasser und Sauerstoff verbraucht werden, d. h., die auf direktem Wege nicht mögliche elektrolytische Oxydation des Wassers zu Wasserstoffsuperoxyd wird hier auf dem Umwege über die Ueberschwefelsäure und

ihre Salze durchgeführt. Der Prozeß, der von den Elektrochemischen Werken, München, im Großbetrieb durchgeführt wird, erlaubt, das Wasserstoffsuperoxyd in 20prozentiger Lösung mit einer Ausbeute von 90 g H_2O_2 auf eine Kilowattstunde zu gewinnen.

5. Kaliumperchlorat.

Von den Salzen der Ueberchlorsäure wird in erster Linie das Kaliumperchlorat, sodann auch das Ammoniumperchlorat in der Sprengtechnik und zur Herstellung von Feuerwerkskörpern technisch verwendet. Zur elektrolytischen Darstellung des Kaliumperchlorates kann man nicht vom Chlorkalium direkt ausgehen, da dieses bei der anodischen Oxydation zunächst vollständig in Kaliumchlorat übergeht, bevor die Perchloratbildung beginnt. Man benutzt deshalb die elektrolytisch dargestellten Lösungen der Chlorate bei der Gewinnung der Perchlorate als Ausgangsmaterial. Die Bildung des Kaliumperchlorates wird, wie die nähere Untersuchung gelehrt hat (429 — 432), durch ein hohes Anodenpotential begünstigt, man kann es deshalb nur an Anoden aus glattem Platin mit befriedigender Stromausbeute gewinnen. Der Mechanismus der Perchloratbildung ist noch nicht einwandfrei aufgeklärt. Das Nächstliegende ist anzunehmen, daß nach

$$ClO_3' + 2\,OH' + 2\oplus \rightarrow ClO_4' + 2\,H^{\cdot} \qquad (1)$$

die Chlorationen durch Aufnahme des elektrolytisch gebildeten Sauerstoffes in Perchlorationen übergehen. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, daß das Perchlorat durch anodische Entladung der ClO_3' an der Anode im Sinne der Gleichungen

$$2\,ClO_3' + H_2O + 2\oplus \rightarrow HClO_4 + HClO_2 + O \qquad (2)$$
$$HClO_2 + O \rightarrow HClO_3$$

entsteht. *Oechsli* (432) hält die letztere Bildungsweise für die wahrscheinlichere, weil die Perchloratdarstellung nur in schwach saurer oder neutraler Lösung mit guter Stromausbeute verläuft, während in alkalischer Lösung dies nicht der Fall ist. Würde das Perchlorat nach Gleichung (1) gebildet, so wäre diese die Ausbeute vermindernde Wirkung des Alkalis nicht erklärlich. Auch wird durch die Annahme der Reaktionsgleichung (2) die elektrochemische Bildung der Ueberchlorsäure auf den gleichen Vorgang zurückgeführt, wie ihre rein chemische Entstehung nach

$$2\,HClO_3 \rightarrow HClO_4 + HClO_2 \quad \text{[vgl. jedoch (433)].}$$

Bei der technischen Durchführung der Elektrolyse benutzt man als Anodenmaterial glattes Platin, als Kathoden Nickelbleche. Man war früher der Ansicht, daß bei ziemlich hoher Stromdichte niedrige Temperaturen bei der Elektrolyse einzuhalten seien, doch haben neuere Untersuchungen gezeigt, daß die Perchloratbildung auch bei höherer Temperatur durchführbar ist (434, 435), sofern man die Stromdichte hoch genug wählt. Zur Darstellung des technisch wichtigen Kaliumperchlorates kann man entweder von dem leichtlöslichen Natriumchlorat ausgehen, dieses in das ebenfalls leichtlösliche Natriumperchlorat überführen und daraus durch

Umsetzung mit Chlorkalium das schwerlösliche Kaliumperchlorat herstellen, oder aber man kann auch das Kaliumchlorat direkt zu Kaliumperchlorat oxydieren. In letzterem Falle scheiden sich leicht Krusten von Kaliumperchlorat auf der Anode aus, wodurch eine Erhöhung der Klemmenspannung verursacht wird. Man benutzt deshalb zweckmäßiger die Lösung des Natriumchlorates als Ausgangsmaterial, überführt diese möglichst weitgehend in eine solche des Natriumperchlorates und gewinnt aus dieser durch Umsetzung mit Chlorkalium das kristallisierte Kaliumperchlorat.

6. Elektrolytische Darstellung von Metallverbindungen durch anodische Auflösung von Metallen.

Bildet eine metallische Anode mit den Anionen des Elektrolyten ein leichtlösliches Salz, so geht sie bei anodischer Polarisation glatt in Lösung, indem sich das entsprechende Metallsalz bildet. Kupfer z. B. geht in einer Lösung, die SO_4-Ionen enthält, anodisch als Kuprisulfat in Lösung. Benutzt man hingegen einen Elektrolyten, dessen Anionen mit dem Anodenmetall eine schwerlösliche Verbindung eingehen, so kann das Metall anodisch nicht mehr in Lösung gehen, da die Metallionen im Moment des Entstehens auf der Anode sich in Form der schwerlöslichen Verbindung abscheiden. Dieser Fall tritt z. B. ein bei der anodischen Behandlung eines Eisenbleches in einer Ferrozyanidlösung, wo sich die Elektrode mit einer Deckschicht von Berlinerblau umkleidet und dadurch passiv wird, so daß es zur Sauerstoffentwicklung kommt. Enthält der Elektrolyt zwei Anionen, von denen das eine mit dem Elektrodenmetall ein leicht lösliches, das andere ein schwerlösliches Salz bildet, so kann man die Versuchsbedingungen so wählen. daß der schwerlösliche Niederschlag sich nicht auf der Elektrode festsetzt und diese passiv macht, sondern in einer geringen Entfernung von der Elektrode gebildet wird, so daß er von dieser abrollt, während die Anode dauernd aktiv bleibt. Man ist also in der Lage, die schwerlösliche Metallverbindung durch Elektrolyse darzustellen.

Auf diesem Prinzip beruht das Verfahren von *Luckow* zur elektrolytischen Darstellung von Bleiweiß und Chromgelb (436). Will man diese Verbindungen gewinnen, so elektrolysiert man an Bleielektroden eine 1,5 prozentige Alkalisalzlösung, in der das Alkali zu 80 Proz. aus Alkalichlorat, zu 20 Proz. aus Alkalikarbonat bzw. Alkalichromat besteht. Dann rollt die entsprechende schwerlösliche Verbindung bei der Elektrolyse mit niederer Stromdichte — ca. 0,005 Amp/qcm — von der Anode ab, während die letztere blank bleibt und quantitativ nach dem *Faraday*schen Gesetz in Lösung geht. Da durch die Niederschlagsbildung die Anionen des Elektrolyten verschwinden und gleichzeitig durch die Elektrolyse kathodisch Alkali gebildet wird, muß der Elektrolyt durch Zufuhr von Kohlensäure bzw. Chromsäure dauernd neutralisiert werden, wobei bei der Gewinnung von Bleiweiß, dem die Formel $2PbCO_3 . Pb(OH)_2$ zukommt, eine ganz bestimmte Alkalität aufrecht erhalten werden muß (437, 438).

Bei dem Verfahren von *Luckow* wird durch den Zusatz des Ueberschusses von Natriumchlorat erreicht, daß der schwerlösliche Bleiniederschlag aus dem zunächst sich bildenden löslichen Bleichlorat und der Soda bzw. dem Natriumchromat in solcher Entfernung von der Elektrodenoberfläche entsteht, daß er von der Elektrode abrollt. Eine ähnliche Wirkung wird, wie früher erwähnt (vgl. S. 155) wurde, bei der elektrolytischen Goldraffination dadurch erzielt, daß man die silberhaltige Goldanode bei der Elektrolyse mit Gleichstrom und gleichzeitig mit Wechselstrom behandelt. Dadurch wird erreicht, daß der auftretende Chlorsilberniederschlag nicht auf der Elektrode haftet, sondern abfällt. Es wirkt also der überlagerte Wechselstrom ähnlich wie das Natriumchlorat beim *Luckow*-Prozeß, indem er den schwerlöslichen Niederschlag in solcher Entfernung von der Elektrodenoberfläche entstehen läßt, daß er nicht mehr die Elektrode abschließen kann, er verhindert also das Auftreten der mechanischen Passivität.

Polarisiert man eine Bleielektrode anodisch in Natronlauge, so geht, wie schon *Elbs* und *Forssell* (439) festgestellt haben, das Blei bei niederer Stromdichte unter Bildung des löslichen Alkaliplumbites in Lösung, während bei höherer Stromdichte die Anode sich mit Bleidioxyd bedeckt und vollkommen passiv wird, so daß sich an ihr nur noch Sauerstoff entwickelt. An diesen Erscheinungen ändert sich auch nichts wesentliches, wenn man als Elektrolyten konzentrierte, 8—10fach normale, warme Alkalilauge verwendet, obgleich anderseits bekannt ist, daß durch rein chemische Behandlung des Bleidioxydes mit konzentrierter Alkalilauge die löslichen Alkalisalze der Bleisäure zu gewinnen sind (440, 441). Behandelt man hingegen eine in 10n-NaOH bei 40° tauchende Bleianode mit Gleichstrom von 0,133 Amp/qcm und gleichzeitig mit Wechselstrom von 0,333 Amp/qcm anodischer Stromdichte, so geht die Bleianode mit 60 Proz. Stromausbeute bezogen auf den Gleichstrom in Lösung, und es scheidet sich nach kurzer Zeit in fein kristalliner Form das rein weiße Alkalisalz der Bleisäure der Formel $Na_2PbO_3 . 3 H_2O$ aus der Lösung ab. Es liegt hier also eine bequeme Methode zur Darstellung der rein chemisch nur schwierig erhältlichen kristallisierten Alkaliplumbate vor[1]). Ohne Zweifel ist der primäre Anodenvorgang hierbei die Bildung vierwertiger Bleiionen, die nach

$$Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6\,OH' \rightleftarrows PbO_3'' + 3\,H_2O$$

in Plumbat übergehen. Da jedoch die Bleisäure eine schwache Säure ist, so unterliegen ihre Alkalisalze leicht der Hydrolyse nach

$$Na_2PbO_3 + 3\,H_2O \rightleftarrows 2\,NaOH + Pb(OH)_4$$
$$Pb(OH)_4 \rightleftarrows PbO_2 + 2\,H_2O.$$

An einer nur mit Gleichstrom polarisierten Bleianode genügt offenbar auch in einer hochkonzentrierten Alkalilauge deren Konzentration nicht, um die Hydrolyse und damit die mechanische Passivierung der Anode hintanzuhalten. Dies dürfte darauf beruhen, daß infolge der anodischen

[1]) Nach unveröffentlichten Versuchen des Verfassers mit Kröner.

Entladung der OH' und der Stromwanderung der $Na^{\cdot}$ nach der Kathode in unmittelbarer Nähe der Anode sich eine Schicht ausbilden muß, die infolge der hohen Stromdichte wesentlich ärmer an Alkali ist als der übrige Elektrolyt. Die Ausbildung dieser alkaliarmen Schicht wird gestört durch Ueberlagerung eines Wechselstromes, dessen kathodische Komponente Alkali an die Anode heranbringt und so dessen Verarmung entgegenarbeitet.

Die gleiche Wirkung des Wechselstromes beobachtet man bei der elektrolytischen Darstellung der Alkaliferrate. Die violetten Lösungen dieser Salze der Eisensäure erhält man durch anodische Behandlung von Eisen in starker Alkalilauge (442, 443, 444). Dabei geht jedoch die Stromausbeute von anfänglich höheren Werten im Verlauf der Elektrolyse auf niedere Beträge zurück, weil die Anode allmählich durch eine Schicht höherer Eisenoxyde mechanisch passiviert wird. Auch hier kann man durch Ueberlagerung von Wechselstrom die Stromausbeute der Ferratbildung stark erhöhen und ihre zeitliche Abnahme verhindern (445).

Polarisiert man eine Bleianode unter geeigneten Versuchsbedingungen in starker Schwefelsäure, so geht das Blei vierwertig in Lösung, und es gelingt so, das Plumbisulfat der Formel $Pb(SO_4)_2$ mit guter Stromausbeute (446) zu gewinnen. Auch die Plumbisalze der Chromsäure und Phosphorsäure kann man durch anodische Behandlung von Blei in den konzentrierten Säuren darstellen (447).

In starker Salzsäure geht das Blei, sofern man mit niedriger Stromdichte arbeitet, zweiwertig in Lösung und bildet Plumbochlorid. Man kann jedoch, wie *Elbs* (448) gefunden hat, eine Lösung des Plumbichlorides erhalten, wenn man in dem Anodenraum einer mit Diaphragma versehenen Zelle starke Salzsäure als Elektrolyten und zwei Anoden verwendet, deren eine aus Blei, die andere aus Kohle besteht. Die beiden Anoden sind parallel geschaltet und beide mit derselben Stromstärke belastet. An der Bleianode geht das Blei als Plumboion zweiwertig in Lösung, während an der Kohle die äquivalente Menge Chlor gebildet wird. Dieses entweicht jedoch nicht aus dem Elektrolyten, sondern oxydiert nach

$$PbCl_2 + Cl_2 \longrightarrow PbCl_4$$

das Plumbochlorid zu Plumbichlorid. Aus der Lösung des letzteren kann man durch Zusatz von Chlorammonium das schwerlösliche Ammoniumsalz der Plumbichlorwasserstoffsäure der Formel $(NH_4)_2PbCl_6$ in fester Form gewinnen.

7. Die elektrolytische Oxydation organischer Stoffe.

Bei der Besprechung der elektrolytischen Regeneration der Chromsäure (vgl. S. 224) wurde darauf hingewiesen, daß in der organischen Farbenindustrie die Chromsäure in großem Umfange als Oxydationsmittel verwendet wird und die dabei anfallenden sauren Chromisulfatlösungen das Ausgangsmaterial für die elektrolytische Regeneration der Chromsäure bilden. Man hat es hier mit einer mittelbaren Verwendung der elektro-

lytischen Oxydation für die Zwecke der organischen Industrie zu tun. Die unmittelbare Benutzung elektrolytischer Oxydation organischer Stoffe bietet deswegen erhebliche Schwierigkeiten, weil diese Prozesse nur sehr träge verlaufen, so daß in der Regel nur ein Teil des Elektrolytsauerstoffes nutzbar gemacht werden kann, während ein anderer Teil ungenutzt gasförmig entweicht. Infolgedessen erfolgt die Oxydation bei einem hohen Anodenpotential, was anderseits zur Folge hat, daß der stark oxydierende Sauerstoff viele organische Verbindungen zu Kohlensäure verbrennt.

Will man daher organische Stoffe in bestimmte Oxydationsprodukte überführen, so muß man dem Elektrolyten Katalysatoren zusetzen, die die Wirkung haben, daß das Anodenpotential einen bestimmten Wert nicht überschreitet, die also die Sauerstoffentwicklung depolarisieren. Für diese Zwecke kann man die Salze von Metallen verwenden, die in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten, und bei denen die elektrolytische Oxydation der niederen zur höheren Wertigkeitsstufe mit so großer Geschwindigkeit und bei einem Potential erfolgt, bei dem eine Verbrennung oder Verharzung der zu oxydierenden organischen Stoffe nicht zu befürchten ist. Dabei oxydiert die elektrolytisch erzeugte höhere Oxydationsstufe des Metalles den organischen Stoff und die dabei auftretende niedere Oxydationsstufe des Metalles wird immer wieder elektrolytisch oxydiert.

Man sollte denken, daß gerade die Chromsalze, die zur rein chemischen Oxydation benutzt werden, als Sauerstoffüberträger geeignet wären. Sie sind auch für diesen Zweck vorgeschlagen (458), doch wies *Le Blanc* (391) darauf hin, daß die Reaktion zwischen Chromsäure und organischen Stoffen zu träge verläuft, um gute Stromausbeuten zu gewährleisten. Dagegen sind die Salze des Mangans für diesen Zweck brauchbar (459, 460, 461). In starker Schwefelsäure läßt sich das Manganosulfat zu Mangan-3-Sulfat $Mn_2(SO_4)_3$ und das letztere zu Mangan-4-Sulfat $Mn(SO_4)_2$ elektrolytisch oxydieren. Diese Verbindungen des drei- und vierwertigen Mangans sind starke Oxydationsmittel (vgl. S. 47), die ihren Sauerstoff leicht an organische Stoffe übertragen.

Als Sauerstoffüberträger besonders geeignet sind auch die Salze des Cers. In starker Schwefelsäure gelöst läßt sich das farblose Cerosulfat $Ce_2(SO_4)_3$ mit guter Stromausbeute an Bleianoden zu dem gelben Cerisulfat $Ce(SO_4)_2$ oxydieren, welch letzteres seinen Sauerstoff leicht wieder abgibt. Man hat vorgeschlagen, diese Salze als Katalysatoren zu verwenden, um die Oxydation des Anthrazens zum Anthrachinon nach der Gleichung

CH CH CH / HC C C CH / HC C C CH / CH CH CH $+ 3O \longrightarrow$ CH CO CH / HC C C CH / HC C C CH / CH CO CH $+ H_2O$

auf elektrolytischem Wege durchzuführen (462). Man benutzt als Elektrolyten eine Lösung von 2 Proz. Cerisulfat in 20prozentiger Schwefelsäure und fügt der gut gerührten Lösung Anthrazen zu. Als Elektrolysierzelle

dient ein verbleites Gefäß, das gleichzeitig Anode ist. Eine Zwischenschaltung eines Diaphragmas zwischen Anode und Kathode ist nicht erforderlich. Der Prozeß wurde von *Fontana* und *Perkin* (463) sowie von *Foerster* und *Brehm* (464) näher untersucht. Die ersteren erzielten bei 70—80° und einer anodischen Stromdichte von 0,01 Amp/qcm bei einer Spannung von 2,5—3,5 Volt eine Stromausbeute von 80 Proz. Die letzteren betonen, daß die Oxydation gegen Schluß langsam verläuft, weil das gebildete Anthrachinon das Anthrazen umkleidet, so daß die vollständige Oxydation nur mit beschränkter Stromausbeute durchführbar sei. Aus diesem Grunde hat auch, wie es scheint, der elektrolytische Prozeß in der Technik die rein chemische Oxydation des Anthrazens mit Chromsäure bisher nicht zu verdrängen vermocht.

Dagegen hat man bei der technischen Darstellung des Jodoforms das rein chemische Verfahren zugunsten des elektrolytischen Prozesses verlassen. Unterwirft man eine Jodkaliumlösung der Elektrolyse, so wird an der Anode Jod, an der Kathode Alkali gebildet, die sich miteinander ins Gleichgewicht setzen nach

$$J_2 + OH' \rightleftarrows HJO + J' \qquad (1)$$
$$HJO + OH' \rightleftarrows JO' + H_2O. \qquad (2)$$

Ebenso wie freie unterchlorige Säure und Hypochlorit miteinander unter Chloratbildung sich umsetzen, entsteht aus Hypojodit und unterjodiger Säure Jodat, und zwar verläuft die Jodatbildung mit sehr großer Geschwindigkeit, so daß hier bei der Elektrolyse nur sehr kleine Konzentrationen von Hypojodit auftreten können. Vielmehr erhält man bei der Elektrolyse einer neutralen oder schwach alkalischen Jodkaliumlösung mit guter Stromausbeute ausschließlich Jodat.

Bei der elektrolytischen Jodoformdarstellung benutzt man als Elektrolyten eine Jodkaliumlösung, der Soda und Alkohol zugesetzt ist. Alkohol bildet mit Jod und unterjodiger Säure Jodoform nach der Gleichung

$$CH_3\,CH_2\,OH + 3\,J_2 + 2\,HJO \rightarrow CJ_3H + CO_2 + H_2O + 5\,HJ. \qquad (3)$$

Der Umfang, in dem die Jodoformbildung stattfindet, hängt ab von den Mengen Jod und unterjodiger Säure, die bei der Elektrolyse auf Grund der Gleichgewichte (1) und (2) zur Verfügung stehen. Diese sind abhängig von der OH'-Konzentration der Lösung. Je größer diese ist, um so kleiner sind die Konzentrationen von J_2 und JOH, mit um so geringerer Geschwindigkeit wird das Jodoform entstehen. Neben Jodoform wird bei der Elektrolyse immer durch chemische Wechselwirkung von Hypojodit und unterjodiger Säure Jodat gebildet. Tritt mit steigender OH'-Konzentration der Lösung die Jodoformbildung in den Hintergrund, so nimmt die zu Jodat führende Reaktion die unterjodige Säure vorwiegend in Anspruch. Erfahrungsgemäß ist die OH'-Konzentration, die in karbonatalkalischer Lösung gemäß dem hydrolytischen Gleichgewicht

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaOH + NaHCO_3$$

vorhanden ist, für die Jodoformdarstellung die günstigste; man muß sie also während der Elektrolyse aufrecht erhalten.

Um ein Mol Jodoform zu erhalten, benötigt man nach Gleichung (3) drei Mol Jod und zwei Mol unterjodige Säure, und zwei Mol unterjodige Säure erfordern nach (1) zwei Mol Jod, so daß durch die Elektrolyse fünf Mol Jod für die Bildung von einem Mol Jodoform zur Verfügung gestellt werden müssen. Demgemäß haben wir an der Anode den Vorgang

$$10\,J' + CH_3CH_2OH + H_2O + 10 \oplus \rightarrow CJ_3H + CO_2 + 7\,HJ \qquad (4)$$

zu vollziehen, während gleichzeitig an der Kathode nach

$$10\,K^{\cdot} + 10\,H_2O + 10 \ominus \rightarrow 10\,KOH + 5\,H_2 \qquad (5)$$

zehn Mol Kaliumhydroxyd entstehen. Von diesen werden neun Mol benutzt, um die nach (4) gebildeten sieben Mol Jodwasserstoffsäure und ein Mol Kohlensäure zu Jodkalium und Kaliumkarbonat zu neutralisieren, d. h. es wird durch das eine, nicht zur Neutralisation erforderliche Mol KOH der Elektrolyt während der Elektrolyse alkalisch. Da hierdurch die Ausbeute an Jodoform stark herabgesetzt wird, muß man während des Prozesses langsam Kohlensäure einleiten und dadurch das für die Jodoformbildung günstigste Konzentrationsverhältnis von Jod und unterjodiger Säure aufrecht erhalten. Ein Ueberschuß an Kohlensäure muß ebenfalls vermieden werden, weil sonst durch die Bildung von Alkalibikarbonat die Hydroxylionenkonzentration so weit vermindert wird, daß das Jodoform mit schlechter Ausbeute entsteht.

Bei der praktischen Durchführung der Elektrolyse im Laboratorium[1]) benutzt man eine Anode aus glattem Platin, die von zwei Kathoden aus Bleiblech umgeben ist, die zwecks Verhinderung der kathodischen Reduktion mit Pergamentpapier umhüllt sind und elektrolysiert eine nicht zu verdünnte, mit Soda und Alkohol versetzte Jodkaliumlösung bei 60—70° und einer anodischen Stromdichte von 0,01—0,02 Amp/qcm (464, 465, 466).

---

[1]) Näheres bei E. Müller, Elektrochemisches Praktikum, 1. Aufl. (1913), 178.

KAPITEL IX.

Einige Anwendungen der elektrolytischen Reduktion.

Bei der Besprechung des Potentialverlaufes elektrolytischer Reduktionen wurde schon auf die große Bedeutung hingewiesen (vgl. S. 121), welche das Material der Kathoden für die Ausführung elektrolytischer Reduktionen besitzt. Die reduzierende Kraft eines kathodisch polarisierten Metalles ist um so größer, je größer die Polarisation ist, mit welcher der Wasserstoff an ihm entwickelt wird. Da nun diese Polarisation der Wasserstoffentwicklung bei den verschiedenen Metallen eine verschiedene und bei ein und demselben Metall von der Stromdichte stark abhängig ist, so besitzen wir in dem elektrolytisch entwickelten Wasserstoff ein Reduktionsmittel, dessen reduzierende Kraft man durch entsprechende Wahl des Kathodenmetalles und der Stromdichte beinahe beliebig dosieren kann. Das Kathodenmetall zeigt, wie auch schon erwähnt wurde, bei träger verlaufenden elektrolytischen Reduktionen eine spezifisch katalytische, die Reduktion beschleunigende Wirkung, so daß es in solchen Fällen einer besonderen Untersuchung bedarf, um das geeignetste Kathodenmaterial ausfindig zu machen. Da außerdem der Verlauf der elektrolytischen Reduktion häufig von den speziellen Versuchsbedingungen, wie Temperatur und Art des Elektrolyten, abhängig ist, so sind mannigfaltige Möglichkeiten gegeben, um Reduktionswirkungen von verschiedenstem Umfange zu erzielen.

1. Die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols.

Von diesen Möglichkeiten hat man weitgehend Gebrauch gemacht bei der elektrolytischen Reduktion organischer Stoffe. Es würde den Rahmen dieser Darstellung weit überschreiten, wollte man alle diese Anwendungen hier näher beschreiben, zumal sie, soweit bekannt geworden ist, im technischen Maßstabe bisher in größerem Umfange nicht durchgeführt sind[1]). Es sollen deshalb nur als typisches Beispiel die Vorgänge bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols etwas näher geschildert werden, um deren Aufklärung sich *Haber* große Verdienste erworben hat (449).

Das Endprodukt der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols $C_6H_5NO_2$ ist das Anilin $C_6H_5NH_2$, als Zwischenstufe des Reduktionsvorganges treten Nitrosobenzol C_6H_5NO und β-Phenylhydroxylamin

---

[1]) Näheres bei K. Brand, Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper und verwandter Verbindungen (Stuttgart, Enke's Verlag 1908), sowie bei A. Moser, Die elektrolytischen Prozesse der organischen Chemie (Halle, Verlag von W. Knapp, 1910).

C_6H_5NHOH auf, so daß also der Verlauf der elektrolytischen Reduktion dargestellt wird durch das Schema

$$C_6H_5NO_2 \rightarrow C_6H_5NO \rightarrow C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_5NH_2. \qquad (1)$$

Dieser einfache Reaktionsgang wird nun aber wesentlich kompliziert durch den Umstand, daß die einzelnen Verbindungen miteinander chemisch reagieren können. Arbeitet man in alkalischer Lösung, so wird das Nitrobenzol bei geeigneten Versuchsbedingungen leicht und ohne Wasserstoffentwicklung kathodisch zu Nitrosobenzol und das letztere noch leichter als das Nitrobenzol zu Phenylhydroxylamin reduziert. Das letztere hingegen ist z. B. an Kathoden aus Nickel nicht ohne weiteres zum Anilin zu reduzieren. Dagegen kann es rein chemisch mit dem Nitrosobenzol mit großer Geschwindigkeit reagieren unter Bildung von Azoxybenzol nach

$$C_6H_5NO + C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_5\underset{\underset{O}{\vee}}{N-N}C_6H_5 + H_2O. \qquad (2)$$

Das chemisch gebildete Azoxybenzol wird nun, sofern die alkalische Kathodenlösung Alkohol enthält, so daß es in Lösung bleibt, mit großer Geschwindigkeit elektrolytisch zu Hydrazobenzol $C_6H_5NH-NHC_6H_5$ reduziert und das letztere bildet rein chemisch mit dem noch vorhandenen Nitrobenzol das Azobenzol nach

$$\begin{aligned} 3C_6H_5NH-NHC_6H_5 + 2C_6H_5NO_2 \rightarrow {} & 3C_6H_5N=NC_6H_5 \\ & + C_6H_5\underset{\underset{O}{\vee}}{N-N}C_6H_5 + 3H_2O. \end{aligned} \qquad (3)$$

Dabei entsteht aufs neue Azoxybenzol, das wiederum elektrolytisch in Hydrazobenzol übergeht, welch letzteres, so lange noch Nitrobenzol vorhanden ist, nach Gleichung (3) Azobenzol liefert.

Unterwirft man im Kathodenraum einer mit Diaphragma versehenen Zelle eine wässerig alkoholische Lösung von Nitrobenzol, der Natriumazetat zugesetzt ist, an einer Nickelkathode der elektrolytischen Reduktion, so kann man daher mit guter Stromausbeute Azobenzol gewinnen. Der Zusatz von Natriumazetat erfolgt, damit die Lösung im Verlauf der Elektrolyse alkalisch wird, da Alkali die Geschwindigkeit des Vorganges (2) außerordentlich steigert.

Die Hauptvorgänge bei dieser Elektrolyse in alkalischer wässerig-alkoholischer Lösung sind in nachstehendem Schema nochmals zusammengestellt:

$$\begin{array}{ccccc} C_6H_5NO_2 & \longrightarrow C_6H_5NO & \longrightarrow & C_6H_5NHOH & \\ \downarrow & \searrow & & \swarrow & \\ \vdots & & C_6H_5\underset{\underset{O}{\vee}}{N-N}C_6H_5 & \longrightarrow & C_6H_5NH-NHC_6H_5 \\ \vdots & & & & \downarrow \\ \cdots\cdots & \longrightarrow & C_6H_5N=NC_6H_5 & \longleftarrow & \cdots\cdots \end{array}$$

In dem Schema sind die durch elektrolytische Reduktion entstandenen Stoffe mit ihren Ausgangsprodukten durch ausgezogene Pfeile verbunden, während die rein chemischen Reaktionen durch gestrichelte Pfeile bezeichnet sind.

Wie man sieht, führt unter den angegebenen Bedingungen die elektrolytische Reduktion nicht im Sinne von Gleichung (1) zum Endprodukt Anilin. Es beruht dies darauf, daß das Phenylhydroxylamin nur träge elektrolytisch zu Anilin reduziert wird, anderseits aber die Bildung des Azoxybenzols aus Phenylhydroxylamin nach Gleichung (2) mit großer Geschwindigkeit verläuft, so daß das letztere, bevor es reduziert werden kann, verschwindet. Die Reduktion des Nitrobenzols bis zum Anilin gelingt auch in alkalischer Lösung bei höherer Temperatur, wenn man Kupfer als Kathodenmaterial verwendet (450).

Auch das nach Gleichung (2) gebildete Azoxybenzol kann sich in der wässerig-alkoholischen Lösung im gelösten Zustande nicht anreichern, da es durch den Strom mit großer Geschwindigkeit zu Hydrazobenzol weiter reduziert wird. Will man es daher durch Elektrolyse gewinnen, so muß man diese Reduktion verhindern. Das läßt sich dadurch erreichen, daß man das Nitrobenzol nicht in einer alkoholisch-wässerigen Alkalilauge löst, sondern in wässeriger Alkalilauge emulgiert der kathodischen Reduktion unterwirft. Da in wässeriger Alkalilauge das Azoxybenzol nur wenig löslich ist, so scheidet es sich aus, und es wird dadurch seine Reduktion zu Hydrazobenzol verhindert.

Für die Darstellung des Hydrazobenzols auf elektrolytischem Wege ist es notwendig, daß der Katholyt frei von Nitrobenzol ist, damit nicht der chemische Vorgang (3) eintreten kann. Man benutzt deshalb als Ausgangsmaterial entweder das Azobenzol, das man natürlich zuvor aus Nitrobenzol elektrolytisch gewinnen kann, und reduziert dieses in wässerig-alkoholischer alkalischer Lösung mit mäßiger Stromdichte nach

$$C_6H_5N = NC_6H_5 + 2H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow C_6H_5NH - NHC_6H_5,$$

oder aber man geht vom Azoxybenzol aus, das sich ebenfalls in alkoholischer Alkalilauge glatt zu Hydrazobenzol nach

$$\underset{\diagdown\!\!\diagup \atop O}{C_6H_5N - NC_6H_5} + 4H^{\cdot} + 4\ominus \rightarrow C_6H_5NH - NHC_6H_5 + H_2O$$

reduzieren läßt.

Was endlich das Phenylhydroxylamin anlangt, so ist dieses das Endprodukt der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols an Kathoden aus Platin und Nickel, kann aber in alkalischer Lösung nicht gewonnen werden, weil es mit großer Geschwindigkeit nach Gleichung (2) sich mit Nitrosobenzol umsetzt. Auch in saurer Lösung ist es nicht beständig, sondern geht, wie wir weiter unten sehen werden, in p-Amidophenol über. Will man es daher elektrolytisch gewinnen, so muß man eine möglichst neutrale Lösung von Nitrobenzol als Katholyten benutzen. Hierzu diente eine mit wässerigem Ammoniak versetzte alkoholische Nitrobenzollösung, der außerdem zwecks Verminderung der Hydroxylionenkonzentration Chlorammonium zugefügt ist. In einer solchen Lösung

kann man mit mäßiger Stromausbeute neben Azoxybenzol das Phenylhydroxylamin an einer Kathode aus Platin gewinnen.

Wie man sieht, wird der Verlauf der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols in alkalischer Lösung bestimmt durch die chemischen Umwandlungen, die das sehr reaktionsfähige Phenylhydroxylamin erleidet. Auf das Verhalten dieses Stoffes sind auch die Erscheinungen vorwiegend zurückzuführen, die man bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols in s a u r e r Lösung beobachtet. In saurer Lösung ist die Geschwindigkeit der chemischen Bildung des Azoxybenzols aus Phenylhydroxylamin und Nitrosobenzol nach Gleichung (2) eine kleinere als in alkalischer Lösung. Doch tritt hier leicht eine Umlagerung des Phenylhydroxylamins zu p-Amidophenol nach

$$C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} NH_2 \\ OH \end{matrix} \right.$$

ein. Der Vorgang verläuft um so schneller, je größer die Säurekonzentration ist. Neben diesen chemischen Umsetzungen des Phenylhydroxylamins findet in saurer Lösung, je nach den Versuchsbedingungen in größerem oder geringerem Umfange, die elektrolytische Reduktion desselben zu Anilin statt.

Von den chemischen Umwandlungsprodukten des Phenylhydroxylamins ist das Azoxybenzol wie in alkalischer Lösung leicht zu Hydrazobenzol elektrolytisch reduzierbar, das letztere ist jedoch bei Gegenwart von freier Mineralsäure nicht beständig, sondern lagert sich in dem Umfange, in dem es entsteht, nach

$$C_6H_5NH - NHC_6H_5 \rightarrow NH_2C_6H_4 - C_6H_4NH_2$$

zu Benzidin um.

Stellt man die vorstehenden in saurer Lösung verlaufenden Hauptvorgänge zusammen, so erhält man folgendes Schema:

$$C_6H_5NO_2 \longrightarrow C_6H_5NO \longrightarrow C_6H_5NHOH \longrightarrow C_6H_5NH_2$$

$$C_6H_5NO \searrow,\quad C_6H_5NHOH \swarrow\ \ C_6H_5N - NC_6H_5\ (\text{mit } O \text{ an beiden } N);\quad C_6H_5NH - NHC_6H_5 \longleftarrow C_6H_5N - NC_6H_5$$

$$C_6H_5NH - NHC_6H_5 \downarrow NH_2C_6H_4 - C_6H_4NH_2 \qquad C_6H_5NHOH \downarrow C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} NH_2 \\ OH \end{matrix} \right.$$

Nach dem Schema können bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols in saurer Lösung drei verschiedene Endprodukte entstehen, nämlich das Anilin, das p-Amidophenol und das Benzidin. Will man eines derselben vorzugsweise gewinnen, so muß man die Versuchsbedingungen so wählen, daß die Bildung der beiden anderen Stoffe zurücktritt und nur das gewünschte Produkt hauptsächlich gebildet wird.

Soll z. B. das Anilin aus Nitrobenzol dargestellt werden, so gelingt dies mit guter Stromausbeute in verdünnt saurer Lösung an Kathoden aus Zinn, Blei, Kupfer oder Quecksilber. Die günstige Wirkung dieser

Metalle tritt besonders hervor, wenn sie in schwammiger Form auf der Kathode vorhanden sind. Man kann deshalb auch so verfahren, daß man eine Nickelkathode verwendet und dem sauren Katholyten ein Stannosalz zusetzt, mit dessen Hilfe während der Elektrolyse auf der Nickelkathode ein schwammiger Zinniederschlag erzeugt wird.

Führt man hingegen die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols in stark saurer Lösung an einer Kathode aus Platin aus, so erfolgt mit erheblicher Geschwindigkeit die Umwandlung des elektrolytisch gebildeten Phenylhydroxylamins in p-Amidophenol, das dann als Hauptprodukt erscheint[1]).

2. Die elektrolytische Reduktion anorganischer Verbindungen.

Bei der Besprechung des Potentialverlaufs elektrolytischer Reduktionen (vgl. S. 119) wurden zwei Arten von derartigen Prozessen unterschieden, nämlich solche, bei denen, wie z. B. bei der Reduktion von Ferri- zu Ferrosalzen nach

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\ominus \rightarrow Fe^{\cdot\cdot}$$

der elektrolytische Vorgang formal als ein Ladungsaustausch angesehen werden konnte, und solche, bei denen durch die elektrolytische Reduktion entweder der Sauerstoffgehalt des zu reduzierenden Stoffes abnimmt, wie bei der Reduktion des Nitrations nach

$$2\,H^{\cdot} + 2\ominus \rightarrow 2\,H$$
$$NO_3' + 2\,H \rightarrow NO_2' + H_2O$$

oder der Wasserstoffgehalt zunimmt, wie bei der Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin nach

$$6\,H^{\cdot} + 6\ominus \rightarrow 6\,H$$
$$C_6H_5NO_2 + 6\,H \rightarrow C_6H_5NH_2 + 2\,H_2O.$$

Vorgänge, wie die beiden letztgenannten, benötigen in der Regel zu ihrer Durchführung eine ziemlich erhebliche Polarisation, die darauf beruht, daß die chemische Reaktion zwischen dem elektrolytisch gebildeten Wasserstoff und dem Oxydationsmittel mit begrenzter Geschwindigkeit verläuft. Dieselbe wird, wie schon erörtert, häufig durch das Kathodenmetall katalytisch beeinflußt, so daß an Kathoden aus verschiedenem Material auch eine verschiedene Polarisation auftritt.

Bei einer elektrolytischen Reduktion durch Ladungsänderung, wie die Reduktion von Ferri- zu Ferrosalz, sollte, da der Ladungsaustausch als momentan verlaufender Vorgang anzusehen ist, eine chemische Polarisation nicht auftreten, sondern nur Konzentrationspolarisation zu beobachten sein, die außerdem vom Elektrodenmaterial unabhängig sein müßte. Dies trifft bei der Reduktion von Ferri- zu Ferrosalz, wie es scheint, zu, da bei ihr an verschiedenen Elektrodenmetallen etwa die gleiche geringe

[1]) Weitere Literatur über die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols und spezielle Vorschriften für die präparative Darstellung der einzelnen Stoffe gibt K. Elbs, Uebungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate, 2. Auflage (Halle 1911).

Polarisation beobachtet wurde (451). In vielen anderen Fällen wurden jedoch bei mit Ladungsänderung verlaufenden Reduktionen von höherwertigen zu niederwertigen Metallionen erhebliche und vom Elektrodenmaterial abhängige Polarisationen beobachtet. Man wird also auch bei diesen Reduktionsvorgängen eine Mitwirkung des Wasserstoffes annehmen und die elektrolytische Bildung der Ferroionen nach

$$H^{\cdot} + \ominus \rightarrow H$$
$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + H \rightarrow H^{\cdot} + Fe^{\cdot\cdot}$$

formulieren müssen.

Man benutzt die elektrolytische Reduktion mit Vorliebe zur Herstellung von solchen Metallsalzen, die wegen ihres stark negativen Reduktionspotentials rein chemisch nur schwierig darstellbar sind. Zu diesen gehören die Chromosalze, deren elektrolytische Gewinnung in neuerer Zeit von *Traube* und *Goodson* (452) näher untersucht wurde. Die genannten Verfasser gewannen die Lösungen von Chromosulfat und Chromochlorid durch elektrolytische Reduktion der angesäuerten konzentrierten Lösungen der Chromisalze an einer Bleikathode. Dabei ergab sich, daß die violetten Chromisalze sich mit besserer Stromausbeute reduzieren ließen, als ihre grünen Modifikationen. Der Zusatz von Säure zum Elektrolyten ist deswegen notwendig, weil in neutraler Lösung an der Kathode leicht die Abscheidung von Chromoxyd bzw. oxydhaltigem Chrommetall erfolgt. Das kristallisierte Chromochlorid läßt sich gewinnen durch elektrolytische Reduktion einer 1,5 n salzsauren konzentrierten Lösung des grünen Chromchlorides, die etwa 100 g Chrom i. L. enthält, an einer Bleikathode. Dabei scheidet sich schon während der Elektrolyse das Chromochlorid im Kathodenraum der mit Diaphragma versehenen Zelle ab, und die Stromausbeute beträgt bei einer kathodischen Stromdichte von 0,075 Amp/qcm bei vollständiger Reduktion des Chromisalzes ca. 50 Proz. (242).

Auch zur Herstellung der tief violett gefärbten Salze des dreiwertigen Titans benutzt man die elektrolytische Reduktion. Man geht dabei aus von den Lösungen des vierwertigen Titans, die z. B. durch Auflösen des Titansäurehydrates in starker Schwefelsäure erhalten werden, und reduziert diese Lösungen in einer mit Diaphragma versehenen Zelle an einer Bleikathode (453).

Auch das Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4$, eine Verbindung, die in der Färberei technische Verwendung findet, kann durch elektrolytische Reduktion gewonnen werden. Bei der rein chemischen Bildung dieser Verbindung läßt man Zink und schweflige Säure auf Natriumbisulfitlösung einwirken nach

$$Zn + 2\,NaHSO_3 + H_2SO_3 \rightarrow Na_2S_2O_4 + ZnSO_3 + 2\,H_2O$$

und fällt aus der erhaltenen Lösung durch Alkohol oder Kochsalz das kristallisierte Salz der Formel $Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O$ aus.

Bei der elektrolytischen Reduktion geht man ebenfalls von Natriumbisulfitlösung aus, die kathodisch nach

$$2\,HSO_3{}' + 2\,H^{\cdot} + 2\,\ominus \rightarrow S_2O_4{}'' + 2\,H_2O \qquad (1)$$

in Hydrosulfitlösung überführt wird (454, 455). Dieser Vorgang verläuft bei guter Kühlung des Elektrolyten an Kathoden aus Platin, Nickel, Blei und Kupfer mit Stromausbeuten von etwa 60 Proz., doch kann man das so gebildete Hydrosulfit nur zu einem Bruchteil gewinnen, weil es einerseits rein chemisch sich umsetzt nach

$$2\,Na_2S_2O_4 + H_2O \longrightarrow 2\,NaHSO_3 + Na_2S_2O_3, \qquad (2)$$

und weil anderseits ein Teil des gebildeten Hydrosulfites durch den Strom weiter reduziert wird zu Thiosulfat (456) nach

$$S_2O_4'' + 2\,H^{\cdot} + 2\,\ominus \longrightarrow S_2O_3'' + H_2O. \qquad (3)$$

Außerdem geht noch ein Teil des Hydrosulfites dadurch verloren, daß die S_2O_4'' durch das Diaphragma, das Anoden- und Kathodenraum trennt, in den Anodenraum auswandern.

Die Reaktionen (2) und (3) sind die Ursache dafür, daß bei der Elektrolyse nach einer gewissen Zeit die Hydrosulfitkonzentration nicht mehr zunimmt, da durch diese sekundären Vorgänge ebensoviel Hydrosulfit verbraucht wird, wie nach Gleichung (1) entsteht. Die Geschwindigkeit des Hydrosulfitzerfalles nach Gleichung (2) wächst mit der Temperatur, mit der Konzentration des Hydrosulfites und, wie die nähere Untersuchung gelehrt hat, auch mit der Konzentration des Bisulfites. Will man die Hydrosulfitkonzentration möglichst steigern, so kann man das dadurch erreichen, daß man bei niederer Temperatur sowie in verdünnter Bisulfitlösung elektrolysiert und in dem Umfange, in dem das Bisulfit durch die Elektrolyse verschwindet, festes Bisulfit dem Elektrolyten zufügt (457). Hierdurch wird die die chemische Zersetzung des Hydrosulfites beschleunigende Wirkung einer höheren Bisulfitkonzentration beseitigt. Anderseits kann man aber auch durch Anwendung hoher Stromkonzentration bei der Elektrolyse die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung des Hydrosulfites erhöhen und dadurch erreichen, daß erst bei größerer Konzentration des Hydrosulfites der stationäre Zustand eintritt, bei dem das Salz ebensoschnell zersetzt wird, wie es entsteht.

KAPITEL X.

Die technische Elektrolyse des Wassers.

1. Die Darstellung von Wasserstoff und Sauerstoff.

Wasserstoff wird in größtem Umfange als Nebenprodukt bei der Alkalichloridelektrolyse gewonnen und kommt im komprimierten Zustande in Stahlflaschen in den Handel. Sauerstoff steht zur Verfügung als Produkt der fraktionierten Verdampfung der nach dem *Linde*-Verfahren verflüssigten Luft, die häufig vorgenommen wird, um den Stickstoff für die Darstellung von Kalkstickstoff oder andere Verfahren zur Bindung des Luftstickstoffes darzustellen. Wasserstoff und Sauerstoff werden von der Technik im Knallgasgebläse für die Zwecke des autogenen Schweißens und Schneidens von Eisenteilen verwendet. Stehen sie aus den vorgenannten Quellen nicht zur Verfügung, oder ist ihre Beschaffung zu teuer, so werden sie elektrolytisch erzeugt.

Als Elektrolyt dient hierbei entweder verdünnte Schwefelsäure oder Alkalihydroxyd- bzw. Alkalikarbonatlösung. Benutzt man Schwefelsäure, so ist man auf Elektroden aus Blei und Elektrolysiergefäße aus verbleitem Metall angewiesen. Damit die bei der Elektrolyse auftretenden Gase Wasserstoff und Sauerstoff sich nicht miteinander mischen, müssen besondere Maßnahmen getroffen werden. Die Elektrodenanordnung, die *Schoop*, der Schwefelsäure als Elektrolyten benutzt, ausgearbeitet hat, ist in Fig. 65 schematisch wiedergegeben.

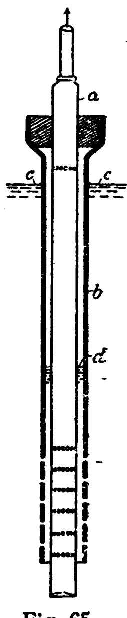


Fig. 65

Die Elektrode besteht aus einem unten offenen Bleirohr a, das an seinem unteren Teil und oben mit zahlreichen Löchern versehen ist und innen mit Bleidraht angefüllt ist. Das Rohr ist oben etwas verengt und an das Gasableitungsrohr angeschlossen. Die Elektrode ist umgeben von einem Rohr b aus nicht leitendem Material, das oben eine Erweiterung besitzt, die mit Vergußmasse ausgefüllt ist, so daß der Raum zwischen Elektrode und Umhüllungsrohr nach oben gasdicht abgeschlossen ist. Das letztere ist an seinem unteren Teile ebenfalls mit Löchern versehen. Diese, sowie die Löcher am unteren Teil der Elektroden, sollen den Durchtritt des Elektrolyten und des

Stromes erleichtern. Von den Elektroden sind eine Anzahl positive und negative in den zylindrischen innen verbleiten Elektrolyseur eingehängt, der mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist. Während der Elektrolyse steht das Niveau der Flüssigkeit außerhalb des Rohres b bei c, innerhalb des Rohres und auch innerhalb der Elektrode bei d, so daß das Gas mit dem dem Niveauunterschied cd entsprechenden Ueberdruck bei der Elektrolyse entweicht. Dabei kann das an der Außenseite der Elektrode entwickelte Gas durch die oben an der Elektrode angebrachten Löcher ebenfalls entweichen. Im *Schoop*'schen Elektrolyseur sind bei einer Spannung von etwa 3,6 Volt etwa 6 Kilowattstunden für 1 cbm Knallgas aufzuwenden.

Benutzt man für die Wasserzersetzung einen alkalischen Elektrolyten, so kann man als Elektrodenmaterial Eisen oder vernickeltes Eisen verwenden. Es ist dabei jedoch notwendig, daß der Elektrolyt frei von Chloriden ist, da sonst das Metall anodisch angegriffen wird. Die Form, die *Schmidt* seinem Wasserzersetzungsapparat gegeben hat, ist einer Filterpresse ähnlich.

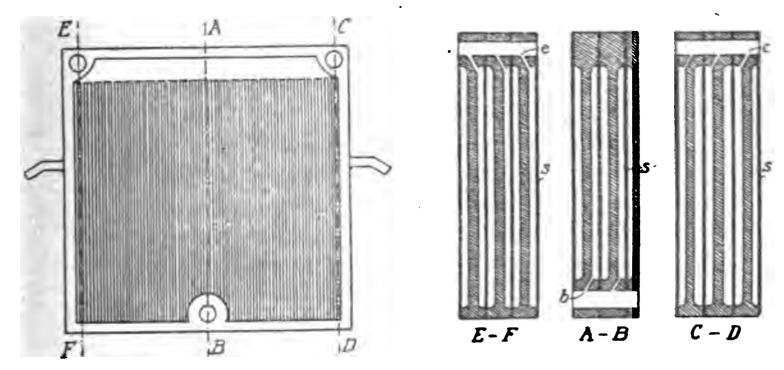


Fig. 66 [1])

Die Anordnung der Elektroden ist aus Fig. 66 ersichtlich. Die Elektroden sind gußeiserne Platten, die mit senkrechten Rillen und einem verdickten Rand versehen sind. In dem Rand befinden sich drei Löcher. Die Platten werden aufeinander gelegt und zwischen sie die Asbesttücher s, die an ihrem Rande mit Gummieinlage versehen sind, gespannt. Durch das Gummi werden die einzelnen Platten voneinander isoliert, die Asbesttücher funktionieren als Diaphragmen. Der Zwischenraum zwischen den einzelnen Platten dient als Elektrolysierraum. In jedem einzelnen Abteil ist der Kathodenraum durch einen Verbindungskanal c (vgl. Schnitt CD) mit einen Hauptkanal bei C, der durch Aufeinanderlegen der Platten gebildet wird und den Wasserstoff abführt, verbunden, und der Anodenraum (vgl. Schnitt EF) durch den Verbindungskanal e an den zur Ab-

[1]) Nach Arndt, Elektrochemie, 2. Aufl. (1919), Sammlung Aus Natur und Geisteswelt (Leipzig).

führung des Sauerstoffes dienenden Hauptkanal bei E angeschlossen. Die Zuführung des Elektrolyten, der aus zehnprozentiger Pottaschelösung besteht, geschieht durch den Hauptkanal bei B, der wiederum durch Verbindungsleitungen b mit den einzelnen Abteilen verbunden ist (vgl. Schnitt A B). Die abziehenden Gase werden in Flüssigkeitsabscheidern von mitgerissenen Tröpfchen des Elektrolyten befreit und können dann verwandt werden. Die Elektroden sind als Mittelleiter geschaltet, es wird also dem Apparat, dessen einzelne Platten wie bei einer Filterpresse angeordnet sind, nur an den beiden Endelektroden Strom zugeführt. Da Eisen mit der Zeit anodisch von Kaliumkarbonatlösung angegriffen wird, ist die Anodenseite der Mittelleiterelektroden vernickelt. Das bei der Elektrolyse zersetzte Wasser wird durch Zugabe destillierten Wassers von Zeit zu Zeit ersetzt.

Die Elektrolyseure nach *Schmidt* enthalten in ihren großen Typen 96 Abteile, sie produzieren bei 220 Volt Spannung und einer Stromstärke von 105 Ampère stündlich 6,4 cbm Wasserstoff und 3,2 cbm Sauerstoff, so daß also für 1 cbm Knallgas 4,1 Kilowattstunden aufzuwenden sind, wobei die Spannung pro Abteil 2,2 Volt beträgt.

Bei den Wasserzersetzungsapparaten der Elektrizitätsgesellschaft vormals *Schuckert & Co.* (vgl. Fig. 67) wird auf die Anwendung eines Diaphragmas verzichtet.

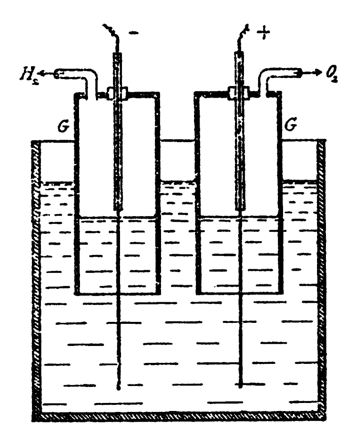


Fig. 67 [1])

Zum Auffangen der Gase dienen die Glocken G aus Eisen, die Elektroden, die ebenfalls aus Eisen bestehen, sind isoliert durch die Deckel der Glocken durchgeführt. Damit die Glockenwände bei der Elektrolyse nicht als Mittelleiter wirken, tauchen die Elektroden wesentlich tiefer in den Elektrolyten, der aus Natronlauge besteht, ein, als die Glocken. Es wird dann die Elektrolyse mit einer so niedrig bemessenen Spannung betrieben, daß die Glockenwände nicht als Mittelleiter fungieren.

---

[1]) Nach Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, 2. Aufl. (1915), 351.

Die Klemmenspannung der Apparate beträgt 2,8—3 Volt. Durch gute Wärmeisolierung sorgt man dafür, daß die Temperatur des Elektrolyten auf ca. 70° steigt, bei welcher Temperatur die Elektrolyse vor sich geht. Eine Anzahl von Apparaten werden hintereinander und parallel geschaltet, so daß man sie direkt an die Netzspannung anschließen kann. Eine solche Anlage liefert stündlich bis zu 50 cbm Wasserstoff und 25 cbm Sauerstoff, für 1 cbm Knallgas sind 4,0 bis 4,7 Kilowattstunden aufzuwenden.

Die erhaltenen Gase sind nicht ganz rein, es enthält der Wasserstoff etwas Sauerstoff (etwa 3 Proz.), und der Sauerstoff etwas Wasserstoff (etwa 1 Proz.), doch sind diese geringen Verunreinigungen für die technische Verwertung der Gase ohne Belang.

2. Der elektrolytische Angriff des Eisens und anderer Nutzmetalle durch Wasser.

Taucht man ein Metall in Wasser, so wird es Wasserstoff entwickeln können, wenn sein Potential gegen das Wasser unedler ist, als dasjenige des Wasserstoffes von Atmosphärendruck in neutraler Lösung, dessen Wert bei Zimmertemperatur $\varepsilon_h = -0{,}415$ Volt beträgt. Dies ist der Fall beim Eisen und allen in der Spannungsreihe über ihm stehenden Metallen. Das Eisen sendet dabei Ferroionen in Lösung, die mit den Hydroxylionen Ferrohydroxyd bilden. Da das Ferrohydroxyd in Wasser etwas löslich ist, so wird die Lösung sehr schwach alkalisch. Da gegenüber dieser sehr schwach alkalischen Lösung das Potential des Wasserstoffes noch negativer ist als in neutraler Lösung, so wird das Eisen gegenüber dem Wasser jetzt edler als der Wasserstoff, so daß die Wasserstoffentwicklung sehr bald aufhört, zumal das Eisen sich mit einer Schicht von Ferrohydroxyd umkleidet. Es ist daher auch der Angriff, den Eisen in luftfreiem reinem Wasser erleidet, nur ein sehr geringer. Ist dagegen in dem Wasser Luftsauerstoff gelöst, so kann dieser in doppelter Hinsicht den Rostangriff des Eisens befördern. Einmal oxydiert er das Ferrohydroxyd und zweitens den elektrolytisch gebildeten Wasserstoff zu Wasser, d. h. er depolarisiert die Wasserstoffentwicklung. Infolgedessen findet in lufthaltigem Wasser der Rostangriff des Eisens dauernd statt.

Das Rosten des reinen Eisens in Wasser ist ein rein chemischer Vorgang. Bringt man jedoch das Eisen unter Wasser mit einem zweiten Metall in Berührung oder tauchen ein Stück Eisen und ein Stück eines anderen Metalles in Wasser, während sie außerhalb des Wassers leitend miteinander verbunden sind, so kann ein elektrolytischer Angriff des Eisens oder des zweiten Metalles durch das Wasser erfolgen. Es bildet sich dann ein galvanisches Element, in dem das unedlere Metall die Lösungselektrode ist. Es wird in einem solchen Falle das unedlere Metall mit der Zeit aufgelöst, während an dem edleren Metall Wasserstoffentwicklung auftritt, dasselbe also nicht angegriffen wird. Die gleiche Wirkung kann auch eintreten, wenn Legierungen sich längere Zeit unter Wasser befinden. So hat man beobachtet, daß aus Messing das Zink

mit der Zeit herausgefressen wird, so daß ein poröses Kupfer zurückbleibt. In letzterem Falle bilden die Komponenten der Legierung, Kupfer und Zink, ein kurzgeschlossenes Element, ein sog. „Lokalelement", in dem das Zink als Anode in Lösung geht und am Kupfer der Wasserstoff entwickelt wird.

Es werden also bei aus Metall bestehenden Apparaten, wie z. B. Dampfkesseln und Kondensatoren, die dauernd mit Wasser in Berührung sind, diejenigen Teile der elektrolytischen Korrosion besonders ausgesetzt sein, bei denen Metalle, die verschiedenes Potential gegenüber dem Wasser besitzen, irgendwie leitend miteinander verbunden sind. Dabei können auch zwischen verschiedenen Stellen ein und desselben Materials Spannungsdifferenzen auftreten. *Heyn* und *Bauer* konnten zeigen, daß durch verschiedene thermische Behandlung ein und desselben Eisens eine Potentialdifferenz auftreten kann derart, daß überhitztes Eisen ein edleres Potential zeigt als nicht überhitztes. Bei einem Kesselblech ist demnach das Eisen in unmittelbarer Nähe einer überhitzten Stelle Lösungselektrode und rostet schneller als das übrige Blech (467).

Die korrodierende Wirkung gegenüber den Metallen tritt besonders hervor bei Einwirkung des Seewassers, und man ist schon frühzeitig bestrebt gewesen, die zerstörende Wirkung des Seewassers auf die Metalle auf elektrochemischem Wege zu beseitigen. Will man ein Metall vor dem rein chemischen Angriff des Seewassers schützen, so kann man das dadurch erreichen, daß man ein zweites unedleres Metall mit ihm leitend verbunden in das Wasser in nicht zu großer Entfernung hineinbringt. Schon *Davy* hat im Anfang des 19. Jahrhunderts vorgeschlagen, die Kupferbleche, mit denen der hölzerne Rumpf der Seeschiffe bekleidet war, dadurch vor dem Angriff des Seewassers zu schützen, daß man sie mit einer Zinkplatte verband.

Da das Zink gegenüber Salzwasser auch ein unedleres Potential hat als das Eisen und das Messing, so hat man in neuerer Zeit versucht, die starken Anfressungen, denen die Kessel und Kondensatoren der Seedampfer ausgesetzt sind, dadurch zu beseitigen, daß man an geeigneten Stellen der mit Seewasser gekühlten Kondensatoren Zinkplatten in das Wasser einsenkte und diese mit den Messingrohren bzw. den schmiedeeisernen Rohrböden leitend verband.

Bauer und *Vogel* haben in einer sorgfältigen Untersuchung (468) die Bedingungen festgestellt, unter denen ein unedleres Metall eine elektrolytische Schutzwirkung auf das Eisen ausüben kann. Sie fanden, daß für Eisen vor allem Zink und Magnesium als Schutzmetalle brauchbar sind, wobei dem ersteren der Vorzug vor dem gegenüber Wasser sehr unbeständigen Magnesium zu geben ist. Die schützende Wirkung hängt ab von der Leitfähigkeit des Wassers, von der Entfernung des Zinks von Eisen und von dem Verhältnis der Oberflächen Zink zu Eisen. Eine bestimmte Zinkoberfläche schützt um so besser eine bestimmte Eisenfläche vor Rost, je größer die Leitfähigkeit des Wassers ist, da das Maßgebende

für die Schutzwirkung die in dem galvanischen Element

$^{-}$Zink / Wasser / Eisen^{+}

auftretende Stromstärke ist.

In der praktischen Anwendung hat sich die vorstehende Anordnung nicht bewährt, weil man es im Betriebe im allgemeinen nicht in der Hand hat, die einzelnen Bedingungen, die den Rostschutz bewirken, innezuhalten. Es wurde deswegen von *Cohen* (469) vorgeschlagen, dadurch einen sicheren Rostschutz zu erzielen, daß man das zu schützende Eisen mit dem negativen Pol einer äußeren Stromquelle verbindet, während der positive Strom einer in das Wasser tauchenden Anode zugeführt wird. Das Verfahren ist in den letzten Jahren von *Cumberland* (470) in England, vom *Siemens-Konzern* (471) in Deutschland bei Kriegs- und Handelsschiffen, wie es scheint mit gutem Erfolge, eingeführt.

Handelt es sich darum, z. B. einen Dampfkessel mit einer solchen elektrolytischen Schutzeinrichtung zu versehen, so wird die Kesselwand mit dem negativen Pol einer Stromquelle verbunden, während der positive Strom durch eiserne Rohre, die isoliert durch die Kesselwand eingeführt in das Wasser des Kessels eintauchen, zugeführt wird. Erfahrungsgemäß genügt, um das Eisen zu schützen, eine Stromstärke von 0,02 Amp/qm Kesselfläche, wofür eine Spannung von 10—20 Volt benötigt wird. Die Spannung hängt ab von der Leitfähigkeit des Wassers, die nicht zu gering sein darf. Der Strom soll gleichzeitig die Bildung von Kesselstein verhindern und vorhandenen Kesselstein mit der Zeit beseitigen. Diese Wirkung wird darauf zurückgeführt, daß die Kesselsteinsalze, z. B. Gips, an der Kesselwand, die Kathode ist, elektrolytisch zerlegt werden.

Literaturverzeichnis.

1. Vinal und Bates, Journ. Franklin-Inst. 177, 337 (1914).
2. Bates und Vinal, Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 916 (1914).
3. Vinal und Bovard, Journ. Franklin-Inst. 181, 561 (1916).
4. Vinal und Bovard, Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 496 (1916).
5. Rosa und Vinal, Journ. of the Washington Academy of Sciences 6, 478 (1916).
6. Bovard und Hulett, Journ. Amer. Chem. Soc. 39, 1077 (1917).
7. Faraday, Experimental-Untersuchungen über Elektrizität, Ostwald's Klassiker 87, 48 ff.
8. Th. Richards, Zeitschr. f. physik. Chem. 41, 302 (1902).
9. Rosa, Vinal und Daniel, Bulletin of the Bureau of Standards 9, 151, 209, 493 (1913); Journ. Franklin-Inst. 177, 338 (1914).
10. Lowry, Proc. Royal Soc. London, Serie A, 91, 53 (1914).
11. Hulett und Vinal, Journ. of Physic. Chem. 19, 173 (1915).
12. Rosa und Vinal, Journ. Franklin-Inst. 182, 106 (1916).
13. Th. Richards und Anderegg, Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 2044 (1916).
14. Foerster und Seidel, Zeitschr. f. anorg. Chem. 14, 106 (1897).
15. Foerster, Zeitschr. f. Elektroch. 3. 479, 493 (1897).
16. Aswini Kumar Datta und Nilratan Dhar, Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1156 (1916).
17. Hatfield, Zeitschr. f. Elektroch. 15, 728 (1909).
18. Daniell, Philos. Transactions 1839, 97.
19. Hittorf, Pogg. Ann. 106, 344 (1859).
20. Buff, Liebig's Ann. 85, 1 (1853) und 94, 15 (1855).
21. Clausius, Pogg. Ann. 101, 338 (1857).
22. Hittorf, Pogg. Ann. 89, 177; 98, 1; 103, 1; 106, 337 und 513 (1853—1859).
23. Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, III. Aufl. (Leipzig, Akademische Verlagsgesellsch.), 502.
24. Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, II. Aufl. (Leipzig 1916), 213.
25. Noyes, Technology Quarterly 17, Nr. 4 (1904).
26. Kohlrausch, Sitzungsber. der Berl. Akad. 26, 572 (1902).
27. Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, II. Aufl. (1916).
28. Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, III. Aufl. (1916).
29. E. Müller, Elektrochemisches Praktikum, III. Aufl. (Dresden 1921).
30. Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, II. Aufl. (1916), 214.
31. Kohlrausch, Göttinger Nachrichten 1876, 213.
32. Kohlrausch, Wied. Ann. 6, 1, 145 (1879).
33. Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, VII. Aufl. (1920), 114.
34. Bredig, Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 242 (1894).
35. Lodge, Brit. Assoc. Rep. 1886, 389.
36. Wetham, Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 220 (1893).
37. Nernst, Zeitschr. f. Elektroch. 3, 308 (1897).
38. Steele, Zeitschr. f. physik. Chem. 40, 689 (1902).
39. Abegg und Gaus, Zeitschr. f. physik. Chem. 40, 737 (1902).
40. Noyes, The electrical conductivity of aqueous solutions, Carnegie-Inst. 1907.
41. Noyes, Zeitschr. f. physik. Chem. 70, 335; 73, 1 (1910).
42. Kohlrausch, Wied. Ann. 26, 161 (1885).
43. vant' Hoff, Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 300 (1895).

44. Noyes, Zeitschr. f. physik. Chem. 52, 634 (1904); 70, 335 (1910).
45. Kendall, Journ. Chem. Soc. 101, 1275 (1912).
46. Kraus und Bray, Journ. Amer. Chem. Soc. 35, 1315 (1913).
47. Keyes und Winninghoff, Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 1178 (1916).
48. Literatur bis 1914 bei F. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, II. Aufl. (1915), 90.
49. Paul, Zeitschr. f. Elektroch. 21, 544 (1915).
50. Heydweiller, Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 281 (1915).
51. Washburn, Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 106, 122, 150 (1918).
52. Weiland, Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 131 (1918).
53. Vgl. z. B. Drucker, Zeitschr. f. Elektroch. 18, 562 (1912); 19, 8, 797 (1913); 26, 364 (1920).
68. Jahn, Wied. Ann. 28, 21 (1886); 50, 189 (1893).
69. Bugarsky, Zeitschr. f. anorg. Chem. 14, 145 (1897).
70. Cohen, Chattaway und Tombrok, Zeitschr. f. physik. Chem. 60, 706 (1907).
71. E. Müller, Elektrochemisches Praktikum, III. Aufl. (1920), 63 ff.
72. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, II. Aufl. (1915), 149.
73. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, II. Aufl. (1915), 145—147.
74. Die nachfolgende Ableitung nach E. Müller, Elektrochemisches Praktikum, III. Aufl. (1920), 69.
75. Abegg, Auerbach und Luther, Abhandlungen der deutschen Bunsengesellschaft, Heft 5.
76. Auerbach, Abhandlungen der deutschen Bunsengesellschaft, Heft 8.
77. vant' Hoff, Ostwald's Klassiker, Nr. 110, 76 u. 103.
78. Bredig und Knüpfer, Zeitschr. f. Elektroch. 4, 544 (1898); Zeitschr. f. physik. Chem. 26, 255 (1898).
79. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, II. Aufl. (1915), 166 u. 183.
80. Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, VII. Aufl. (1920), 270 u. 276.
81. Nach unveröffentlichten Versuchen des Verfassers mit Huberich.
82. Grube und Hermann, Zeitschr. f. Elektroch. 26, 291 (1920).
83. Näheres siehe bei F. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, II. Aufl. (1915), 179.
84. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 617 (1888); 4, 129 (1889).
85. Planck, Wied. Ann. 40, 561 (1890).
86. Henderson, Zeitschr. f. physik. Chem. 59, 118 (1907).
87. Lewis und Sargent, Journ. Amer. Chem. Soc. 31, 363 (1909).
88. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 129 (1889).
89. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, II. Aufl. (1915), 132.
90. Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, VII. Aufl. (1920), 225.
91. Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chem. 53, 428 (1905); Zeitschr. f. Elektroch. 17, 389 (1911).
92. Abegg und Cumming, Zeitschr. f. Elektroch. 13, 17 (1907).
93. Bodländer und Eberlein, Zeitschr. f. anorg. Chem. 39, 197 (1904).
94. Palmaer und Melander, Zeitschr. f. Elektroch. 21, 418 (1915).
95. Wulf, Zeitschr. f. physik. Chem. 48, 87 (1904).
96. Meyer, Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 340 (1890).
97. v. Türin, Wied. Ann. 40, 244 (1890).
98. Richards, Zeitschr. f. physik. Chem. 72, 198 (1910).
99. Bijl, Zeitschr. f. physik. Chem. 41, 641 (1902).
100. Richards und Daniels, Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 1732 (1919).
101. Vgl. z. B. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration (Berlin 1914), 119 ff.
102. Harned, Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 2460 (1915).
103. Thomas und Baldwin, Journ. Amer. Chem. Soc. 41, 1986 (1919).
104. Böttger, Zeitschr. f. physik. Chem. 24, 253 (1897).
105. Sand und Law, Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 30, 9 (1911).
106. Behrend, Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 466 (1893).
107. W. D. Treadwell, Zeitschr. f. anorg. Chem. 71, 219 (1911).
108. Dutoit, Journ. de Chim. Phys. 9, 578 (1911).
109. Vgl. z. B. Hedrich, Dissertation (Dresden 1919).

110. Kelley und Connant, Journ. Amer. Chem. Soc. 38, 341 (1916).
111. Bichowsky, Journ. Washington Acad. Science 7, 141 (1917); Journ. Ind. Eng. Chem. 9, 668 (1917).
112. Oesterheld und Honegger, Helv. Chim. Act. 2, 398 (1919).
113. W. D. Treadwell, Helv. Chim. Act. 2, 672 (1919).
114. W. D. Treadwell und L. Weiß, Helv. Chim. Act. 2, 680 (1919); 3, 433 (1920).
115. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, II. Aufl. (1915), 192.
116. Nach Grimm, Die chemischen Stromquellen der Elektrizität (München 1908), 18.
117. Nach Allmand, The Prinziples of Applied Elektrochemistry, II. Aufl. (London 1920), 196.
118. Kunschert, Zeitschr. f. anorg. Chem. 41, 337 (1904).
119. Nach Grimm (116), 40.
120. Johnson, Trans. Amer. Elektroch. Soc. 1, 187 (1902); vgl. auch Allmand, Trans. Chem. Soc. 95, 2151 (1909); 97, 603 (1910).
121. Arndt, Zeitschr. f. Elektroch. 23, 165 (1917).
122. Thibaut, Zeitschr. f. Elektroch. 19, 881 (1913).
123. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, II. Aufl. (1915), 200.
124. Dolezalek, Die Theorie des Bleiakkumulators (Halle 1901).
125. Lucas, Die Akkumulatoren und galvanischen Elemente, II. Aufl. (Leipzig 1917).
126. Just, Askenasy und Mitrofanoff, Zeitschr. f. Elektroch. 15, 872 (1909).
127. Schleicher, Zeitschr. f. Elektroch. 17, 554 (1911).
128. Vgl. auch F. Fischer, Zeitschr. f. Elektroch. 16, 355 (1910).
129. Kammerhoff, Der Edisonakkumulator (Berlin 1910).
130. Foerster, Zeitschr. f. Elektroch. 11, 948 (1905); 13, 414 (1907); 14, 285 (1908).
131. Foerster und Herold, Zeitschr. f. Elektroch. 16, 461 (1910).
132. Woost, Dissertation (Dresden 1912).
133. Pattenhausen, Dissertation (Dresden 1914).
134. Weitere Literatur siehe Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, II. Aufl. (1915), 222.
135. Nernst und v. Wartenberg, Zeitschr. f. physik. Chem. 56, 548 (1906).
136. Boudouard, Ann. Chim. Phys. (7) 24, 5 (1901).
137. Vgl. Weigert in Abegg's Handbuch der anorg. Chem. Bd. III, Abt. 2 (1909), 192.
138. Baur, Zeitschr. f. Elektroch. 16, 300 (1910).
139. Baur, Petersen und Füllemann, Zeitschr. f. Elektroch. 22, 409 (1916).
140. Coehn, Zeitschr. f. Elektroch. 2, 542 (1896); 3, 424 (1897).
141. Hofmann und Ritter, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 47, 2233 (1914).
142. Thiel, Zeitschr. f. Elektroch. 21, 325 (1915).
143. Jungner, D. R. P. 206108 und 206273.
144. Baur und Taitelbaum, Zeitschr. f. Elektroch. 16, 286 (1910).
145. Borchers, Zeitschr. f. Elektroch. 4, 42 (1897).
146. K. A. Hofmann, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 51, 1526 (1918); 52, 1185 (1919); 53, 914 (1920).
147. Auerbach, Zeitschr. f. Elektroch. 25, 82 (1919).
148. K. A. Hofmann, D. R. P. 310782.
149. Mond und Langer, Zeitschr. f. Elektroch. 4, 131 (1897).
150. Haber, Grundriß der technischen Elektrochemie (München 1898), 198.
151. Foerster, Zeitschr. f. physik. Chem. 69, 336 (1910), dort auch weitere Literatur.
152. Grube, Zeitschr. f. Elektroch. 16, 621 (1910).
153. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, II. Aufl. (1915), 166, dort auch weitere Literatur.
154. Foerster und Diethelm, Zeitschr. f. physik. Chem. 62, 138 (1908).
155. Nernst, D. R. P. 264026 und 265424.
156. Baur und Gläßner, Zeitschr. f. Elektroch. 9, 538 (1903).
157. Wiedemann, Pogg. Ann. 87, 321 (1852).
158. Quincke, Pogg. Ann. 113, 513 (1861).
159. Helmholtz, Ges. Abhandlungen I, 855.
160. Lamb, Phil. Mag. [5] 25, 52 (1888).
161. Smoluchowski, Bull. de l' Acad. d. Scienc. de Cracovie (1903), 182.
162. Perrin, Compt. rend. 136, 1441; 137, 513 (1903); Journ. d. Chim. Phys. 2, 601 (1904); 3, 50 (1905).

163. Coehn, Wied. Ann. 64, 217 (1898).
164. Coehn und Raydt, Ann. d. Phys. [4] 30, 777 (1910).
165. Siehe z. B. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909), 22 ff.
166. Lottermoser, Journ. f. prakt. Chem. 72, 39 (1905).
167. Powis, Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 91, 179, 186 (1915).
168. Ellis, Zeitschr. f. physik. Chem. 78, 321 (1912); 80, 597 (1912); 89, 145 (1915).
169. Graf Schwerin, D. R. P. 228117.
170. Kruyt, Koll.-Zeitschr. 22, 81 (1918).
171. Cameron und Oettinger, Phil. Mag. [6] 18, 586 (1909).
172. Grumbach, Ann. d. Chim. et de Phys. [8] 24, 432 (1911).
173. Riéty, Ann. d. Chim. et de Phys. [8] 30, 1 (1913).
174. Freundlich und Rona, Sitzungsberichte d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1920, 397.
175. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909), 145 ff.
176. Hopfgartner, Monatshefte f. Chem. 36, 831 (1915).
177. Stepaniczka-Marinkovic, Monatshefte f. Chem. 36, 831 (1915).
178. Heydweiller, Zeitschr. f. physik. Chem. 89, 281 (1915).
179. v. Hevesy, Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik 11, 419 (1914); 13, 271 (1916); Koll.-Zeitschr. 21, 129 (1917).
180. Foerster, Zeitschr. f. Elektroch. 23, 126 (1917).
181. Supf und Prausnitz, Ullmann's Enzyklopädie d. techn. Chem. Bd. 8, S. 590 (Berlin 1920).
182. D. R. P. 124509, 150069, 155453, 179086, 179985, 185189, 277900, 279495.
183. D. R. P. 266971, 306666, 311053, 311663.
184. D. R. P. 179086, 181841, 233281, 241177, 249983, 305450.
185. D. R. P. 258379, 263455, 272383.
186. Nach Prausnitz, Chem.-techn. Wochenschrift 1920, Nr. 37, 38.
187. D. R. P. 283886, 285025.
188. D. R. P. 305364.
189. D. R. P. 293188.
190. Nathanson, D. R. P. 329720 (1919).
191. Haber und Beutner, Ann. d. Phys. [4] 26, 947 (1908).
192. Haber und Klemensiewicz, Zeitschr. f. physik. Chem. 67, 375 (1909).
193. Baur, Zeitschr. f. Elektroch. 19, 590 (1913); 24, 100 (1918); 25, 151 (1919).
194. Baur und Kronmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 92, 81 (1918).
195. Beutner, Zeitschr. f. Elektroch. 19, 319, 467 (1913); 24, 94 (1918); 25, 100 (1919); Zeitschr. f. physik. Chem. 87, 385 (1914).
196. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 9, 385 (1892).
197. Donnan, Zeitschr. f. Elektroch. 17, 572 (1911).
198. Braun, Wied. Ann. 42, 450 (1891); 44, 473 (1891).
199. Coehn, Zeitschr. f. Elektroch. 4, 501 (1898); Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 651 (1898).
200. Freundlich, Kapillarchemie (1909), 249.
201. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 71 (1890).
202. Bethe und Toropoff, Zeitschr. f. physik. Chem. 88, 686 (1914); 89, 597 (1915).
203. Le Blanc, Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 469 (1890).
204. Le Blanc, Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 299 (1891).
205. Le Blanc, Zeitschr. f. physik. Chem. 12, 333 (1893).
206. Nernst und Glaser, Zeitschr. f. Elektroch. 4, 355, 373, 397 (1898).
207. Nernst und Merriam, Zeitschr. f. physik. Chem. 53, 235 (1905).
208. Le Blanc, Abhandlungen der Bunsengesellschaft 1910, Heft 3.
209. Denham, Zeitschr. f. physik. Chem. 65, 641 (1909).
210. Lorenz und Posen, Zeitschr. f. anorg. Chem. 95, 340 (1916).
211. Riesenfeld und Feld, Zeitschr. f. Elektroch. 26, 287 (1920).
212. Nach unveröffentlichten Versuchen des Verfassers mit Scheerer.
213. Schweitzer, Dissertation (Dresden 1909).
214. Foerster und Coffetti, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 38, 2934 (1905).
215. Spitzer, Zeitschr. f. Elektroch. 11, 345 (1915).
216. Caspari, Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 89 (1899).
217. E. Müller, Zeitschr. f. anorg. Chem. 26, 1 (1900).

218. Coehn und Dannenberg, Zeitschr. f. physik. Chem. **38**, 609 (1901).
219. Thiel und Brüning, Zeitschr. f. anorg. Chem. **83**, 329 (1913).
220. Tafel, Zeitschr. f. physik. Chem. **50**, 710 (1905).
221. Nach unveröffentlichten Versuchen des Verfassers mit Scheerer.
222. E. Müller und Weber, Zeitschr. f. Elektroch. **9**, 958 (1903).
223. Bennett und Thompson, Zeitschr. f. Elektroch. **22**, 233 (1916).
224. Newberry, Journ. Chem. Soc. London **105**, 2419 (1914); **109**, 1051 (1916).
225. Newberry, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2007 (1920).
226. Dunnill, Journ. Chem. Soc. London **119** und **120**, 1081 (1921).
227. Mac Innes und Adler, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 194 (1919).
228. Mac Innes und Contieri, Proc. National Acad. Science Washington **5**, 321 (1919).
229. Bockshammer, Dissertation (Stuttgart 1921).
230. Vgl. Früh, Dissertation (Dresden 1911).
231. Schmid, Diplomarbeit (Stuttgart 1921).
232. Tucker und Thomssen, Trans. Amer. Elektroch. Soc. **15**, 497 (1909).
233. Marquardt, Diplomarbeit (Stuttgart 1920).
234. E. Müller, Zeitschr. f. anorg. Chem. **26**, 1 (1900).
235. Vgl. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, II. Aufl. (1915), 314 ff.
236. Haber und Bredig, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **31**, 2741 (1898).
237. Schoch und Hirsch, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 314 (1907).
238. Foerster, Zeitschr. f. Elektroch. **17**, 883 (1911).
239. Foerster, Zeitschr. f. Elektroch. **22**, 85 (1916).
240. Le Blanc, Abhandlungen der Bunsengesellschaft, Heft 3 (1910).
241. Foerster und Diethelm, Zeitschr. f. physik. Chem. **62**, 129 (1908).
242. Biesinger, Dissertation (Stuttgart 1920).
243. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, II. Aufl. (1915), 266.
244. Foerster, Zeitschr. f. Elektroch. **4**, 386 (1898).
245. Grube, Zeitschr. f. Elektroch. **16**, 621 (1910).
246. v. Wartenberg, Zeitschr. f. physik. Chem. **56**, 573 (1906).
247. Nernst und v. Wartenberg, Zeitschr. f. physik. Chem. **56**, 534 (1906).
248. Foerster und Piguet, Zeitschr. f. Elektroch. **10**, 74 (1904).
249. Foerster, Zeitschr. f. physik. Chem. **69**, 259 (1909),
250. E. Müller, Zeitschr. f. Elektroch. **6**, 573 (1900); **7**, 750 (1901); **8**, 426 (1902).
251. Boericke, Zeitschr. f. Elektroch. **11**, 71 (1905).
252. Foerster und Yamasaki, Zeitschr. f. Elektroch. **16**, 331 (1910).
253. Sacerdoti, Zeitschr. f. Elektroch. **17**, 473 (1911).
254. Schweitzer, Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 606 (1910).
255. Luther, Zeitschr. f. physik. Chem. **34**, 488 (1900); **35**, 385 (1901).
256. Grube und Gmelin, Zeitschr. f. Elektroch. **26**, 459 (1920).
257. Hittorf, Zeitschr. f. Elektroch. **4**, 482 (1898); **6**, 6 (1899); **7**, 168 (1900).
258. Le Blanc und Schick, Zeitschr. f. physik. Chem. **46**, 213 (1903).
259. Vgl. z. B. Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, VII. Aufl. (1920), 314.
260. Sackur, Zeitschr. f. Elektroch. **10**, 841 (1904).
261. Haber und Zawadsky, Zeitschr. f. physik. Chem. **78**, 228 (1911).
262. Kohlschütter und Vuilleumuir, Zeitschr. f. Elektroch. **24**, 300 (1918).
263. Oesterheld, Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 583 (1913).
264. Paneth, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **51**, 1704, 1728 (1918); **52**, 2020 (1919); **53**, 1693 (1920).
265. Grube, Zeitschr. f. Elektroch. **16**, 621 (1910); **24**, 237 (1918).
266. Foerster, Zeitschr. f. Elektroch. **13**, 414 (1907).
267. Gmelin, Dissertation (Stuttgart 1919).
268. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **107**, 104 (1919).
269. Grube, Transactions Faraday Soc. 1914, 12.
270. Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, VII. Aufl. (1920), 317.
271. W. I. Müller und Koenigsberger, Zeitschr. f. Elektroch. **13**, 659 (1907); **15**, 742 (1909).
272. Krüger und Finkelstein, Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 107 (1902).
273. Schoch, Journ. Phys. Chem. **14**, 719 (1910).
274. Foerster, Zeitschr. f. Elektroch. **17**, 888 (1911).

275. Flade, Zeitschr. f. physik. Chem. 76, 557 (1911).
276. Foerster, Abhandlungen der Bunsengesellschaft Nr. 2 (1909).
277. Grave, Jahrb. f. Radioaktivität und Elektronik 8, 91 (1911).
278. Muthmann und Fraunberger, Sitzungsber. d. Bayr. Akad. d. Wissensch. 34, 201 (1904).
279. Fredenhagen, Zeitschr. f. physik. Chem. 63, 32 (1908).
280. Grube, Zeitschr. f. Elektroch. 18, 189 (1912).
281. Luther, Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 395 (1901).
282. Wohlwill, Zeitschr. f. Elektroch. 9, 311 (1913).
283. Foerster, Zeitschr. f. Elektroch. 5, 511 (1899).
284. Foerster und Seidel, Zeitschr. f. anorg. Chem. 14, 106 (1897).
285. Foerster, Zeitschr. f. Elektroch. 3, 479, 493 (1897).
286. Foerster und Coffetti, Zeitschr. f. Elektroch. 10, 736 (1904).
287. Schwab und Baum, Journ. Phys. Chemistry 7, 493 (1903).
288. Nach Allmand, Principles of Applied Electrochemistry (London 1920), 249.
289. Sprent, Dissertation (Dresden 1910).
290. Goebel, Dissertation (Dresden 1912).
291. Keller, The Mineral Ind. 7, 229 (1899).
292. Haber, Zeitschr. f. Elektroch. 9, 389 (1903).
293. Billiter, Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Großindustrie Bd. I (1909), 47.
294. Addicks, in Askenasy, Technische Elektrochemie, Bd. II (1916), 53.
295. Nach Allmand, Applied Electrochemistry, 253.
296. Addicks, Trans. Americ. Electrochem. Soc. 26, 51 (1914).
297. Hutchinson, Electrochem. Ind. 2, 3 (1897).
298. Schroder, Metall and Chemical Engin. 9, 154 (1911); vgl. auch ibidem 11, 509 (1913).
299. Kern, Metall. and Chem. Engin. 9, 417 (1911).
300. Easterbrooks, Electrochem. and Metall. Ind. 3, 374 (1905); 6, 277 (1908).
301. Whitehead, Electrochem. and Metall. Ind. 6, 355, 408 (1908).
302. Kern, Metall. and Chem. Engin. 9, 443 (1911).
303. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, II. Aufl. (1915), 462.
304. D. R. P. 207555 (1908); Zeitschr. f. Elektroch. 16, 25 (1910).
305. Wohlwill, Zeitschr. f. Elektroch. 4, 379, 402, 421 (1898).
306. Betts, Bleiraffination durch Elektrolyse (Halle 1910).
307. Betts, Metallurgie 6, 233 (1909).
308. Senn, Zeitschr. f. Elektroch. 11, 229 (1905).
309. Foerster und Schwabe, Zeitschr. f. Elektroch. 16, 279 (1910).
310. Mohn, Electrochem. and Metall. Ind. 5, 314 (1907).
311. Zeitschr. f. Electrochem. 15, 595 (1909).
312. Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 821 (1904).
313. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, II. Aufl. (1915), 474; vgl. auch Naef, Dissertation (Dresden 1911).
314. Foerster und Yamasaki, Zeitschr. f. Elektroch. 17, 361 (1911).
315. Neumann, Zeitschr. f. Elektroch. 27, 256 (1921).
316. Smith, Trans. Americ. Electrochem. Soc. 25, 193 (1914).
317. Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie 7, 432 (1919).
318. Stoeger, Metallurgie 3, 820 (1906).
319. Foerster und Günther, Zeitschr. f. Elektroch. 5, 20 (1898); 6, 301 (1899).
320. Engelhardt, Metall und Erz 10 (neue Folge 1), 60 (1913).
321. Ingalls, Metallurg. and Chem. Engin. 14, 264 (1916).
322. Pfanhauser, Zeitschr. f. Elektroch. 20, 437 (1914).
323. Foerster, Zeitschr. f. Elektroch. 5, 512 (1899); 17, 881 (1911).
324. E. Müller und Bahntje, Zeitschr. f. Elektroch. 12, 317 (1906).
325. Grube und Reuß, Zeitschr. f. Elektroch. 27, 45 (1921).
326. Bancroft und Briggs, Journ. Ind. and Engin. Chem. 5, 9 (1913).
327. Classen, D. R. P. 183972, 201363.
328. Freundlich und Fischer, Zeitschr. f. Elektroch. 18, 887 (1912).
329. Marc, Zeitschr. f. Elektroch. 19, 431 (1913).

330. Kohlschütter und Schacht, Zeitschr. f. Elektroch. 19, 172 (1913).
331. Kohlschütter und Vuilleumier, Zeitschr. f. Elektroch. 24, 300 (1918).
332. Sieverts und Wippelmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 91, 1 (1915).
333. Foerster, Zeitschr. f. Elektroch. 4, 160 (1897).
334. Engemann, Zeitschr. f. Elektroch. 17, 910 (1911).
335. Schade, Dissertation (Dresden 1912).
336. Riedel, Zeitschr. f. Elektroch. 21, 5 (1915); 22, 281 (1916).
337. Watts, Trans. Americ. Electrochem. Soc. 23, 99 (1913).
338. Spitzer, Zeitschr. f. Elektroch. 11, 345 (1905).
339. Field, Trans. Faraday Soc. 5, 172 (1909).
340. Höing, Zeitschr. f. Elektroch. 22, 286 (1916).
341. Curry, Journ. Phys. Chemistry 10, 515 (1906).
342. Henninger, Dissertation (Stuttgart 1921).
343. W. D. Treadwell und Beckh, Zeitschr. f. Elektroch. 21, 374 (1915).
344. Foerster, Zeitschr. f. Elektroch. 13, 561 (1907).
345. Hamilton, Trans. Americ. Electrochem. Soc. 32, 317 (1917).
346. French, Trans. Americ. Electrochem. Soc. 32, 321 (1917).
347. Mathers und Sowder, Trans. Americ. Electrochem. Soc. 37, 525 (1920).
348. W. D. Treadwell, Elektroanalytische Methoden (1915), 138.
349. Foerster und Jorre, Journ. Prakt. Chem. 59, 53 (1899).
350. Foerster, Journ. Prakt. Chem. 63, 141 (1901).
351. Foerster und P. Dolch, Zeitschr. f. Elektroch. 23, 137 (1917).
352. E. Müller, Zeitschr. f. Elektroch. 5, 469 (1899); 7, 398 (1900); 8, 909 (1902).
353. Foerster, Chem. Ind. 34, 374 (1911).
354. Foerster und E. Müller, Zeitschr. f. Elektroch. 9, 195 (1903).
355. E. Müller, Zeitschr. f. Elektroch. 6, 577 (1900).
356. Prausnitz, Zeitschr. f. Elektroch. 18, 1025 (1912).
357. D. R. P. 130245.
358. Oettel, Zeitschr. f. Elektroch. 7, 319 (1901).
359. Kirchner, Wochenblatt f. Papierfabrikation 1906, 2248.
360. Nach Ullmann, Enzyklopädie d. techn. Chem. 3, 463 (1916).
361. Nach Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, II. Aufl. (1915), 628.
362. D. R. P. 165486.
363. Ebert und Nußbaum, Hypochlorite und elektrische Bleiche (Halle 1907), 124.
364. Askenasy, Einführung in die technische Elektrochemie 2, 81—99 (1916).
365. Ibidem 251.
366. E. Müller und Koppe, Zeitschr. f. Elektroch. 17, 421 (1911).900
367. Foerster und Sonneborn, Zeitschr. f. Elektroch. 6, 597 (1900).
368. Foerster, Zeitschr. f. Elektroch. 8, 146 (1902).
369. Oettel, Chemikerzeitung 1894, 69.
370. Lorenz, Zeitschr. f. Elektroch. 4, 247 (1898).
371. Lewis und Keyes, Journ. Americ. Chem. Soc. 34, 119 (1912).
372. Lewis und Kraus, Journ. Americ. Chem. Soc. 32, 1459 (1912).
373. Taussig, Trans. Faraday Soc. 5, 258 (1909).
374. Le Blanc und Cantani, Zeitschr. f. Elektroch. 11, 609 (1905).
375. Schüller, Zeitschr. f. anorg. Chem. 40, 385 (1904).
376. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, II. Aufl. (1915), 692.
377. Askenasy, Technische Elektrochemie 2, 173 (1916).
378. Allmand, Applied Electrochemistry (1920), 355.
379. Foerster und Jorre, Zeitschr. f. anorg. Chem. 23, 158 (1899).
380. Billiter, Die elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit festen Kathodenmetallen 2, 15 (1912).
381. Palmaer, Elektrolyse von Kochsalzlösungen in Verbindung mit der Zelluloseindustrie (Stuttgart 1916), 42.
382. Finlay, Engl. Pat. 1716 (1906); 16853, 17492 (1907), vgl. auch Allmand, Applied Electrochemistry 1920, 381.
383. Askenasy, Technische Elektrochemie 2, 212 (1916).
384. Donnan, Barker und Hill, Trans. Faraday Soc. 5, 49 (1909).
385. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, II. Aufl. (1915), 671.

386. Nußbaum, Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 12 (1913).
387. Grube, Zeitschr. f. anorg. Chem. **84**, 190 (1913).
388. Askenasy und Klonowski, Zeitschr. f. Elektroch. **16**, 170 (1910).
389. Brand und Ramsbottom, Journ. f. prakt. Chem. (neue Folge) **82**, 336 (1910).
390. Schütz, Zeitschr. f. angew. Chem. **24**, 1630 (1911).
391. Le Blanc, Zeitschr. f. Electroch. **7**, 290 (1900).
392. Regelsberger, Zeitschr. f. Elektroch. **6**, 308 (1899).
393. E. Müller und Soller, Zeitschr. f. Elektroch. **11**, 863 (1905).
394. Elbs und Schönherr, Zeitschr. f. Elektroch. **1**, 417, 468 (1895); **2**, 247 (1895).
395. E. Müller und Schellhaas, Zeitschr. f. Elektroch. **13**, 257 (1907).
396. Vgl. auch Anders, Dissertation (Dresden 1913).
397. E. Müller und Emslander, Zeitschr. f. Elektroch. **18**, 752 (1912).
398. Vgl. auch v. Ferber, Dissertation (Dresden 1913).
399. E. Müller und Friedberger, Zeitschr. f. Elektroch. **8**, 230 (1902).
400. E. Müller, Zeitschr. f. Elektroch. **10**, 776 (1904).
401. Constam und v. Hansen, Zeitschr. f. Elektroch. **3**, 137, 445 (1896).
402. M. Traube, Ber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1887, 1041.
403. F. Fischer und Prieß, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **46**, 698 (1913); vgl. auch D. R. P. 276540, 283957.
404. D. R. P. 302735 d. Firma Henkel & Co., Düsseldorf.
405. Foerster, Zeitschr. f. angew. Chem. **34**, 354 (1921).
406. Lorenz, Zeitschr. f. anorg. Chem. **118**, 209 (1921).
407. Debye und Scherrer, Physik. Zeitschr. **19**, 480 (1918).
408. Reis, Zeitschr. f. Physik **1**, 217 (1920).
409. Milner, Phil. Mag. [6] **23**, 551 (1912); **25**, 743 (1913); **35**, 352 (1918).
410. Bjerrum, Zeitschr. f. Elektroch. **24**, 321 (1918).
411. Bjerrum, Zeitschr. f. anorg. Chem. **109**, 275 (1920).
412. Lorenz und Böhi, Zeitschr. f. physik. Chem. **66**, 739 (1909).
413. Ghosh, Zeitschr. f. physik. Chem. **98**, 211 (1921).
414. Briggs, Pierson und Bennett, Trans. Americ. Electrochem. Soc. **31**, 257 (1917).
415. Gyemant, Koll.-Zeitschr. **28**, 103 (1921).
416. Prausnitz, Koll.-Zeitschr. **29**, 293 (1921).
417. Schmidtlin und Massini, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **43**, 1162 (1910).
418. Fichter und I. Müller, Helv. Chim. Act. **1**, 297 (1918).
419. Fichter und Ryus y Miro, Helv. Chim. Act. **2**, 3 (1919).
420. Bürgin, Dissertation (Berlin 1911).
421. Grube und Dulk, Zeitschr. f. Elektroch. **24**, 237 (1918).
422. Dulk, Dissertation, (Stuttgart 1918).
423. Tanatar, Zeitschr. f. physik. Chem. **26**, 132 (1898).
424. Bruhat und Dubois, Compt. Rend. **140**, 506 (1905).
425. Polack, Zeitschr. f. Elektroch. **21**, 253 (1915).
426. Arndt, Zeitschr. f. Elektroch. **22**, 63 (1916).
427. Knapp, Diplomarbeit (Stuttgart 1921).
428. Pietsch und Adolph, D. R. P. 241702, 256148, 293087.
429. Haber und Grinberg, Zeitschr. f. anorg. Chem. 16, 225 (1897).
430. Foerster, Zeitschr. f. Elektroch. **4**, 386 (1898).
431. Winteler, Zeitschr. f. Elektroch. **5**, 49, 217 (1899); **7**, 635 (1901).
432. Oechsli, Zeitschr. f. Elektroch. **9**, 807 (1903).
433. Bennett und Mack, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **29**, 323 (1916).
434. Blau und Weigand, Zeitschr. f. Elektroch. **27**, 1 (1921).
435. Williams, Chemikerzeitung **44**, 451 (1920).
436. D. R. P. 91707.
437. Le Blanc und Bindschedler, Zeitschr. f. Elektroch. **8**, 255 (1902).
438. Isenburg, Zeitschr. f. Elektroch. **9**, 255 (1903).
439. Elbs und Forssel, Zeitschr. f. Elektroch. **8**, 700 (1902).
440. Bellucci und Parravano, Zeitschr. f. anorg. Chem. **50**, 101 (1906).
441. Zocher, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **112**, 1 (1920).
442. Poggendorf, Pogg. Ann. **54**, 161 (1841).
443. Haber, Zeitschr. f. Elektroch. **7**, 215 (1900).

444. Pick, Zeitschr. f. Elektroch. 7, 713 (1900).
445. Grube und Gmelin, Zeitschr. f. Elektroch. 26, 153 (1920).
446. Elbs und F. Fischer, Zeitschr. f. Elektroch. 7, 343 (1900).
447. Elbs und Nübling, Zeitschr. f. Elektroch. 9, 780 (1903).
448. Elbs, Zeitschr. f. Elektroch. 8, 512 (1902).
449. Haber, Zeitschr. f. Elektroch. 4, 506, 577 (1900); Zeitschr. f. physik. Chem. 32, 271 (1900); Zeitschr. f. angew. Chem. 13, 433 (1900).
450. Elbs und Brand, Zeitschr. f. Elektroch. 8, 788 (1902).
451. Karaoglanoff, Zeitschr. f. Elektroch. 12, 5 (1906).
452. Traube und Goodson, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 49, 1679 (1916).
453. Diethelm und Foerster, Zeitschr. f. physik. Chem. 62, 129 (1908).
454. Elbs und Becker, Zeitschr. f. Elektroch. 10, 361 (1903).
455. K. Jellinek, Zeitschr. f. Elektroch. 17, 245 (1911).
456. K. Jellinek und E. Jellinek, Zeitschr. f. physik. Chem. 93, 325 (1919).
457. Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 276058, 276059, 278588.
458. Darmstädter, D. R. P. 109012.
459. Boehringer und Söhne, D. R. P. 117219.
460. Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 163813, 175295.
461. Lang, D. R. P. 166357
462. Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, D. R. P. 152063.
463. Fontana und Perkin, Electrochem. Ind. 2, 249 (1904).
464. Chemische Fabrik auf Aktien vorm. Schering, D. R. P. 29771.
465. Elbs und Herz, Zeitschr. f. Elektroch. 4, 113 (1897).
466. Foerster und Meves, Zeitschr. f. Elektroch. 4, 268 (1897).
467. Heyn und Bauer, Mitteilungen des Materialprüfungsamtes in Berlin-Lichterfelde 26, 27 (1908).
468. Bauer und Vogel, Mitteilungen des Materialprüfungsamtes in Berlin-Lichterfelde 36, 114 (1918).
469. Cohen, Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 46, 1167 (1902).
470. Janzen, Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 61, 140 (1917).
471. Philippi, Siemens-Zeitschrift 1, 374 (1921).

AUTOREN-VERZEICHNIS

Die eingeklammerten Zahlen geben die Nummern des Literaturverzeichnisses an, die nichteingeklammerten Zahlen bezeichnen die Seiten des Textes.

SACH-VERZEICHNIS

